

**Hydrogeochemische Modellierung der
langzeitlichen Auswirkungen der Denitrifikation auf die
Grundwasserbeschaffenheit und auf das Feststoffgerüst
eines Grundwasserleiters**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Geoökol. Steffen Häußler

aus Giengen a.d. Brenz / Baden-Württemberg

genehmigt von der Fakultät für Energie und Wirtschaftswissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:
07.11.2013

Vorsitzender der Promotionskommision
Professor Dr. Hans-Jürgen Gursky (TU Clausthal)

Hauptberichterstatter:
Professor Dr. Wolfgang van Berk (TU Clausthal)

Mitberichterstatter:
Professor Dr. Kurt Mengel (TU Clausthal)

Diese Arbeit wurde am Institut für Endlagerforschung
der Technischen Universität Clausthal angefertigt.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNGEN

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die bei der Fakultät für Energie- und Wirtschaftswissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe.

Die benutzten Hilfsmittel sind vollständig angegeben.

Steffen Häußler

Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. W. van Berk möchte ich mich für die Betreuung dieser Arbeit und den vielen dazugehörigen fachlichen Diskussionen bedanken.

Weiterhin möchte ich Prof. Dr. K. Mengel für die Übernahme des Koreferats bedanken.

Bei Dr. habil. E. Bozau möchte ich mich für viele fachlichen Diskussionen bedanken, für die angenehme Arbeitsatmosphäre und der Durchsicht des Manuskripts. Bei Dr. E. Plischke und Dr. P. Königer möchte ich mich ebenfalls für die Durchsicht des Manuskripts bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Dr. C. Hansen, Dr. F.-A. Weber und Dr. S. Wilde und weiteren Projektpartnern für die gemeinsame Mitarbeit im DVGW Projekt „Konsequenzen nachlassenden Nitratabbauvermögens in Grundwasserleitern“ durch die ich viel gelernt habe.

Abschließend möchte ich mich bei allen Mitarbeitern am Institut für Endlagerforschung und am Institut für Geologie und Paläontologie bedanken. Ohne deren manchmal unscheinbare Arbeit und Hilfe der Arbeitsalltag angenehm gestaltet wird und indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Inhaltsverzeichnis

1 Vorgehensweise und Zielsetzung	1
2 Nitrat im Grundwasser	4
3 Denitrifikation im Grundwasser	5
3.1 Chemo-organotrophe Denitrifikation	7
3.2 Chemo-lithotrophe Denitrifikation	8
3.3 Weitere Prozesse zur Verminderung der Nitrat-Konzentration im Grundwasser...	11
4 Wichtige hydrogeochemische Prozesse im Grundwasser	13
4.1 Hydrogeochemische Redoxreaktionen	14
4.1.1 Sauerstoff-Reduktion.....	16
4.1.2 Eisen(III)-Reduktion	17
4.1.3 Sulfat-Reduktion	18
4.1.4 Methan-Bildung.....	20
4.1.5 N ₂ -Fixierung	21
4.2 Funktion der organischen Substanz	21
4.3 Lösungs- und Fällungsreaktionen von Karbonaten.....	24
4.4 Gas-Wasser-Wechselwirkungen	26
5 Grundlagen der Modellierung.....	28
5.1 Hydrogeochemische Modellierung	30
5.1.1 Thermodynamisches Gleichgewicht.....	32
5.1.2 Reaktionskinetik	34
5.2 Geohydraulische Modellierung.....	35
5.2.1 Grundwasserströmung.....	36
5.2.2 Nichtreaktiver Stofftransport	38
5.2.3 Reaktiver Stofftransport.....	45

6 Stoffflüsse im Modell	49
6.1 Stoffeintrag.....	52
6.2 Bodenzone.....	57
6.3 Oxidierende Zone	58
6.4 Reduzierende Zone	61
6.5 Förderbrunnen	64
6.6 Grundwasserströmung.....	65
6.7 Zusammenfassung für Stofftransport	68
7 Generische Modelle	73
7.1 Reaktive Stofftransportmodellierung mit PHREEQC.....	74
7.1.1 Rohwasserbeschaffenheit	77
7.1.2 Stoffgehalte im Feststoffgerüst des Grundwasserleiter.....	81
7.1.3 Im Modelljahr 1958 ablaufende Prozesse	85
7.1.4 Im Modelljahr 2008 ablaufende Prozesse	93
7.1.5 Im Modelljahr 2058 ablaufende Prozesse	101
7.1.6 Zusammenfassung der PHREEQC-Modellierungsergebnisse	108
7.2 Reaktive Stofftransportmodellierung mit PHAST	110
7.2.1 Rohwasserbeschaffenheit	114
7.2.2 Stoffgehalte im Feststoffgerüst des Grundwasserleiter.....	126
7.2.3 Im Modelljahr 1958 ablaufende Prozesse	129
7.2.4 Im Modelljahr 2008 ablaufende Prozesse	138
7.2.5 Im Modelljahr 2058 ablaufende Prozesse	147
7.2.6 Zusammenfassung der PHAST-Modellierungsergebnisse	156
8 Konsequenzen für die Wasserversorgung	160
9 Zusammenfassung.....	164
10 Literaturverzeichnis	165

Zusammenfassung

Durch intensive landwirtschaftliche Flächennutzung wird Nitrat in den Grundwasserleiter eingetragen und anschließend von reaktiven Feststoffphasen reduktiv abgebaut. Der Gehalt an Nitrat reduzierenden Stoffen wie Pyrit, Mackinawit, Siderit und sedimentär gebundenes organisches Material nimmt im Grundwasserleiter durch den Nitrat-Eintrag somit langfristig ab. Unter den gewählten Modellbedingungen übersteigt Nitrat den Trinkwassergrenzwert im Rohwasser, wenn ungefähr die Hälfte der reaktiven Feststoffphasen im Grundwasserleiter aufgebraucht ist. Eine anschließende Abnahme des Düngemiteleintrags führt zu keiner wesentlichen Minderung der Nitrat-Konzentration im Rohwasser. Die wichtigste Konsequenz des langanhaltenden Düngemiteleintrags ist der irreversible Aufbrauch des Nitratabbauvermögens und die dauerhafte Umkehrung der Redoxverhältnisse im Grundwasserleiter.

Die Denitrifikation wird im Grundwasserleiter durch komplexe Wechselwirkungen von vielen hydrogeochemischen Reaktionen beeinflusst. Durch die Anwendung eines reaktiven Multi-1D-Stromröhren-Stofftransportmodells und eines 3D-reaktiven Stofftransportmodells kann die Auswirkung von hydrogeochemischen Prozessen auf die Grundwasserbeschaffenheit und den Stoffgehalt des Feststoffgerüsts mit der Grundwasserströmung und dem Stofftransport kombiniert werden. Der hydrogeochemische Modellaufbau umfasst den Stoffeintrag von Düngemitteln und atmosphärischen Depositionen, die Bodenzone, die oxidierende und reduzierende Zone des Grundwasserleiters und den Förderbrunnen mit einer, für die einzelnen Bereiche, charakteristischen hydrogeochemischen Zusammensetzung. Die einzelnen Prozesse werden im Modell durch thermodynamische Gleichgewichtsreaktionen und Reaktionskinetik berechnet. Der geohydraulische Modellaufbau umfasst die Grundwasserneubildung mit anschließender Grundwasserströmung zu einem Förderbrunnen.

Mit den Programmen PHREEQC und PHAST werden hydrogeochemische Prozesse und deren Abhängigkeit vom Stofftransport in einem Grundwasserleiter berechnet. Im Modell werden Prozesse wie die Verlagerung des Redoxsprungs durch die Denitrifikation, die Bildung von Mackinawit und die Brunnenverockerung in der räumlichen und zeitlichen Entwicklung im Grundwasserleiter simuliert. Mit dem Modell werden die Auswirkungen der landwirtschaftlichen Flächennutzung auf die Grundwasserbeschaffenheit und das Feststoffgerüst im Grundwasserleiter im Raum und in der Zeit dargestellt.

Abstract

High nitrate concentrations in an aquifer result of intense agriculture land use. This nitrate concentration is reduced by reactive solid phases, while in the long term the amount of pyrite, mackinawite, siderite and SOM diminishes. By the oxidation of half of these reactive solid phases in an aquifer, the nitrate concentration of the raw water exceeds the concentration-limits of drinking water for the chosen model parameters. Lowering the fertilizer input afterwards does not improve the nitrate concentration in raw water. An important consequence of long-term input of fertilizers is the irreversible loss of capacities for nitrate reduction and the permanent change of redox conditions in the aquifer.

The denitrification in an aquifer is influenced by complex interactions of many hydrogeochemical reactions. The application of a reactive multi-1D-stream tube solute transport model and reactive 3D-solute transport model shows the impact on the groundwater chemistry and on the content of solid phases by combination of hydrogeochemical reactions with groundwater flow and solute transport. The hydrogeochemical model structure consists of solute input through fertilizer and atmospheric depositions and characteristic hydrogeochemical conditions of the vadose zone, oxidizing and reductive zone of the aquifer and the well. Hydrogeochemical processes are realized in the model by calculation of thermodynamic equilibria and kinetics. The geohydraulic model structure contains of groundwater recharge and the following groundwater flow to a fully penetrating well.

The programs PHREEQC and PHAST describe hydrogeochemical processes and their dependency of solute transport in an aquifer. The model simulates processes like the displacement of the redox-front by denitrification, the formation of mackinawite and iron oxide incrustations in a well in a spatial and temporal development in an aquifer. Model applications show the impact of agriculture fertilizer on groundwater chemistry and on the content of solid phases in an aquifer in space and time.

1 Vorgehensweise und Zielsetzung

In dieser Arbeit werden ein reaktives Multi-1D-Stromröhren-Stofftransportmodell und ein 3D-reaktives Stofftransportmodell aufgebaut, um ein tiefgehendes Prozess- und Systemverständnis zu erhalten. Die Modelle berechnen die Denitrifikation in einem Grundwasserleiter und deren räumliche und zeitliche Auswirkung auf die Grundwasserbeschaffenheit und auf die Stoffgehalte des Feststoffgerüsts. Frühere Arbeiten, die sich mit der hydrogeochemischen Modellierung auseinandersetzten, hatten meist das Ziel ein direktes hydrogeochemisches Prozessverständnis eines konkreten Wassereinzugsgebiets anhand der Rohwasserbeschaffenheit zu entwickeln (Hansen 2005, van Berk und Hansen 2006, Seebode 2009, Kübeck 2010). Dabei wurden durch ein stufenweises Vorgehen Modelle aufgebaut, um die gemessene Rohwasserbeschaffenheit eines spezifischen Einzugsgebiets nachvollziehen zu können. Bisher erfolgte jedoch keine allgemeine Betrachtung von räumlichen und zeitlichen Änderungen hydrogeochemischer Prozesse, die innerhalb eines Wassereinzugsgebiets ablaufen. Mit den Programmen PHREEQC (Parkhurst und Appelo 1999) und PHAST (Parkhurst et al. 2010) wird ein reaktives Stofftransportmodell aufgebaut, das hydrogeochemische Prozesse quantitativ berechnet und die langzeitlichen Auswirkungen von Denitrifikation auf die Grundwasserbeschaffenheit und dem Feststoffgerüst eines Grundwasserleiters beschreibt. Die Ergebnisse des generischen PHAST-Modells können auf beliebige Trinkwassereinzugsgebiete projiziert werden und weiterhin können allgemeine Konsequenzen für die Wasserversorgung abgeleitet werden.

In einem 3D-reaktiven Stofftransportmodell wird die hydrogeochemische und geohydraulische Modellierung miteinander kombiniert. Deswegen werden im ersten Arbeitsschritt Forschungsergebnisse zur Denitrifikation und zu weiteren hydrogeochemischen Prozesse, sowie der hydrogeochemischen und geohydraulischen Grundlagen der Modellierung ausgewertet, um ein reaktives Stofftransportmodell aufzubauen. Das Modell setzt sich aus mehreren folgenden hydrogeochemischen Bereichen wie Stoffeintrag, Bodenzone, der oxidierten und reduzierten Zone des Grundwasserleiters und dem Förderbrunnen zusammen und umfasst dadurch Prozesseinflüsse aus den Kompartimenten Atmosphäre, Pedosphäre, Geosphäre, Biosphäre und Anthroposphäre. Der geohydraulische Modellteil umfasst die Grundwasserneubildung, sowie die Grundwasserströmung von der Grundwasseroberfläche bis zu

einem Förderbrunnen oder einen Vorfluter. In dieser Arbeit wird der hydrogeochemische und geohydraulische Modellteil durch ein 1D- und ein 3D-reaktives Stofftransportmodell berechnet. Durch die Verwendung der Programme PHREEQC und PHAST können die Spezies-Konzentrationen im Grund- und Rohwasser, sowie Stoffgehalte im Feststoffgerüst des Grundwasserleiters quantitativ berechnet werden und somit die Auswirkung der Denitrifikation in einem Grundwasserleiter simuliert werden. In dem Modell werden anhand eines generischen Einzugsgebiets die räumlichen Änderungen der hydrogeochemischen Prozesse der Denitrifikation durch Pyrit (FeS_2), Mackinawit (FeS), Siderit (FeCO_3), $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ und C_{org} betrachtet. Da ein Grundwasserleiter ein komplexes hydrogeochemisches System ist, wird die räumliche Verteilung von weiteren Stoffparametern ausgewertet, die mit dem Prozess der Denitrifikation gekoppelt sind. Betrachtet werden die Parameter pH-Wert, pE-Wert, der Gehalt von Pyrit, C_{org} , Mackinawit, Siderit, Goethit und $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{a})}$ im Feststoffgerüst sowie die Spezies-Konzentrationen von Nitrat, Sulfat, Eisen, Calcium, Hydrogenkarbonat, Sulfid und Ammonium im Grundwasser und im Rohwasser. Die Gehalte der Feststoffphasen und die Parameter der Grundwasserbeschaffenheit stehen durch, zum Teil sehr komplexe Prozesse direkt oder indirekt zueinander in einer räumlichen und zeitlichen Abhängigkeit. Mit Hilfe einer reaktiven Multi-1D-Stromröhrenmodellierung (Hansen 2005, Seebode 2009, Kübeck 2010) mit dem Programm PHREEQC und einer 3D-reaktiven Stofftransportmodellierung mit dem Programm PHAST erfolgt die systematische Betrachtung dieser unterschiedlichen hydrogeochemischen Parameter, um Rückschlüsse für die Auswirkung der Denitrifikation auf ein Wassereinzugsgebiet zu erhalten.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines allgemeinen System- und Prozessverständnis über die Auswirkung von Denitrifikation auf die Grundwasserbeschaffenheit und den Stoffgehalt des Feststoffgerüsts in einem Grundwasserleiter. Dafür wird ein generisches Modell verwendet, um Prozesse, welche die Denitrifikation betreffen, theoretisch zu verstehen und zu erklären. Dies umfasst neben der Abnahme des Nitratabbauvermögens im Grundwasserleiter auch die Verlagerung des Redoxpotentials, die Bildung von Mackinawit und die Brunnenverockerung in der räumlichen und zeitlichen Entwicklung. Besonders wichtig ist dabei die Verknüpfung dieser hydrogeochemischen Prozesse mit der Grundwasserströmung und dem Stofftransport. Um den Einfluss der Grundwasserströmung und des Stofftransports des Programms PHAST zu überprüfen, wird ein Multi-1D-Stromröhren-Modell mit dem Programm PHREEQC aufgebaut. Dadurch kann anhand ausgewählter

Modellbereiche der Einfluss der Grundwasserströmung auf die Grundwasserbeschaffenheit und den Stoffgehalt der Feststoffphasen bewertet werden.

2 Nitrat im Grundwasser

Intensive landwirtschaftliche Düngung führt zu einem Eintrag von Nitrat in das Grundwasser. Nitrat, das nicht vollständig von den Nutzpflanzen aufgenommen oder in der Bodenzone abgebaut wird, kann als überschüssiges Nitrat aus der Bodenzone in das Grundwasser eingetragen werden. Durch die in Deutschland flächenhafte intensive Landwirtschaft treten in vielen Grundwasserkörpern erhöhte Nitrat-Konzentrationen auf (Blondzik et al. 2010). Dieses eingetragene Nitrat wird hauptsächlich durch die reaktiven Feststoffphasen Eisendisulfiden (Pyrit und Markasit), Eisenmonosulfiden (Mackinawit) und organischen Kohlenstoff (C_{Org}) im Grundwasserleiter zu molekularem Stickstoff, Lachgas und Ammonium reduziert. Oft sind die Mengen an Pyrit und C_{Org} im Grundwasserleiter unbekannt, so dass Vorhersagen über die vollständige Erschöpfung dieser reaktiven Feststoffphasen (Nitratabbauvermögen) bei einer bestimmten Eintragsmenge an Nitrat nicht möglich sind. Zusätzlich sind die Nitrat-Einträge in den Grundwasserkörper ebenfalls nicht bekannt. Der Prozess des Nitratsatzes wird allgemein als Denitrifikation bezeichnet.

Hohe Nitrat-Konzentrationen als Folge von intensiver Landwirtschaft treten seit mehreren Jahrzehnten im Grundwasser auf und werden, da ein hoher Anteil des Grundwassers für die Trinkwasserversorgung genutzt wird, überwacht (Korom 1992, Böhlke et al. 2002). Die Grenzwerte für Nitrat im Trinkwasser liegen in Deutschland laut erster Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung (TVO 2011) bei 50 mg/l und für die Denitrifikationsprodukte Nitrit und Ammonium bei jeweils 0,50 mg/l. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) gibt in ihrer Richtlinie zur Trinkwasserqualität 50 mg/l für Nitrat, 3 mg/l für Nitrit und keinen Grenzwert für Ammonium an (WHO 2011). Bei Überschreitung dieser Grenzwerte kann durch die Nutzung von Trinkwasser die Krankheit Methämoglobinämie auftreten, welche vor allem Säuglinge gefährdet (WHO 2011). Bei Methämoglobinämie reagiert Nitrit mit dem Hämoglobin der roten Blutkörperchen zu Methämoglobin, welches den aufgenommenen Luftsauerstoff nicht abgeben kann und den Sauerstofftransport im Körper blockiert. Bei langen Standzeiten des Trinkwassers im Rohrleitungssystem kann sich Nitrit durch die Reduktion von Nitrat durch Mikroorganismen bilden.

3 Denitrifikation im Grundwasser

Durch die landwirtschaftliche Düngung wird Nitrat mit perkolierendem Wasser über die Bodenzone in den Grundwasserleiter eingetragen. Im Grundwasserleiter wird Nitrat hauptsächlich durch die Feststoffphasen Eisendisulfiden (Pyrit und Markasit), Eisenmonosulfiden (Mackinawit) und organischen Kohlenstoff (C_{org}) mit Hilfe von Mikroorganismen umgesetzt (Hunter et al. 1998, Chapelle 2001). Die Reduktion von Nitrat wird **Denitrifikation** genannt und erfolgt über vier Schritte, indem Nitrat zu Nitrit, Nitrit zu Stickstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid zu Distickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid zu molekularen Stickstoff reduziert wird. Hauptsächlich wird die Denitrifikation durch Mikroorganismen katalysiert, welche die freiwerdende Energie aus dem Elektronentransfer von anorganischen und organischen Reduktionsmitteln (vor allem Pyrit und C_{org}), zu terminalen Elektronenakzeptoren - Nitrat bei der Denitrifikation - nutzen (Korom 1992, Hunter et al. 1998, Rodvang und Simpkins 2001, Flynn et al. 2012). Dabei nutzen Mikroorganismen freiwerdende Energie und freiwerdende Elektronen zum Synthetisieren von Biomasse und zur Aufrechterhaltung der Lebensfunktion (Hunter et al. 1998, Geissler et al. 2010, Bethke et al. 2011). Bei anhaltendem Nitratreintrag in den Grundwasserleiter werden die Reduktionsmittel im Grundwasserleiter aufgebraucht und es kommt langfristig zu einem Anstieg der Nitrat-Konzentration im Grundwasser und folglich auch im Rohwasser (Tesoriero et al. 2000, Böhlke et al. 2002).

Bei Denitrifikation wird zwischen **chemo-organotropher** und **chemo-lithotropher Denitrifikation** unterschieden. Bei der chemo-organotrophen Denitrifikation erfolgt der Nitratumsatz durch die Oxidation von organischen Elektronendonatoren wie organischen Kohlenstoffverbindungen. Mikroorganismen nutzen zur Energiegewinnung die Redoxreaktion (Chemotrophie) des organisch gebundenen Kohlenstoffs (Organotrophie). In der Regel wird die organische Verbindung als Kohlenstoff-Quelle für das Zellwachstum der Mikroorganismen genutzt (Heterotrophie). Zur chemo-lithotropen Denitrifikation führt die Oxidation von anorganischen Elektronendonatoren wie z.B. Pyrit oder Fe^{2+} . Dabei erfolgt die Energiegewinnung ebenfalls durch die Chemotrophie, also die Nutzung der freiwerdenden Energie aus Redoxreaktionen. Lithotrophie bedeutet, dass der Elektronendonator eine anorganische Quelle ist. Anorganische Elektronendonatoren für die Denitrifikation im Grundwasserleiter sind Pyrit, Mackinawit, Markasit, Greigit, amorphes Eisenmonosulfid,

Siderit und weitere Fe^{2+} -Feststoffphasen. Die Denitrifikation durch Mn^{2+} -Feststoffphasen wird bisher lediglich vermutet (Schippers und Jørgensen 2002). Häufig nutzen Mikroorganismen bei dieser Energiegewinnung den anorganischen Kohlenstoff aus der Spezies HCO_3^- für das Zellwachstum. Dieser Vorgang wird als Autotrophie bezeichnet.

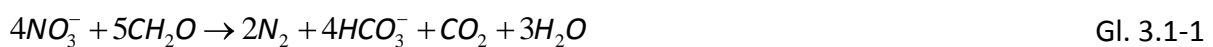
Denitrifizierende **Mikroorganismen** besitzen eine sehr hohe Diversität und treten im Grundwasser als Artgemeinschaften auf, die ihre Enzymaktivitäten zum Nitratsatz symbiotisch aufeinander abstimmen (Griebler und Lueders 2009). Durch ihre hohe Artenvielfalt ist eine Bestimmung von denitrifizierenden Mikroorganismen sehr aufwändig. In einem Grundwasserleiter treten sehr viele verschiedene Gattungen von Mikroorganismen auf, wobei die bekanntesten Gattungen der chemo-organotrophen und chemo-lithotrophen Denitrifizierer im Grundwasser *Pseudomonas denitrificans*, *Thiobacillus denitrificans*, *Pseudomonas aeruginosa* und *Gallionella ferruginea* sind (Chapelle 2001, Rivett et al. 2008). Denitrifizierer in der Bodenzone zeigen ebenfalls eine hohe Diversität auf und beinhalten Lebewesen aus den drei Domänen der Bakterien, Eukaryoten und Archaeen (Wallenstein et al. 2006).

Neben der landwirtschaftlichen Düngung sind weitere **Nitratquellen** zu nennen wie atmosphärische Depositionen, Zuflüsse aus Klärgruben und undichten Abwassersystemen, oder das Ausbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Nutzflächen (Rivett et al. 2008). Die Menge des eingetragenen Nitrats aus diesen Quellen ist jedoch geringfügig im Vergleich mit der eingetragenen Nitratmenge aus landwirtschaftlicher Düngung. Schätzungen gehen davon aus, dass 70 - 80% des eingetragenen Nitrats in Grundwässer aus landwirtschaftlicher Flächennutzung stammt (Rivett et al. 2008). Innerhalb der Bodenzone findet ebenfalls eine Freisetzung von Nitrat statt. So wird aus organischer Bodensubstanz, Ernterückständen, und der N_2 -Fixierung von Leguminosen Nitrat mobilisiert und in den Grundwasserleiter eingetragen (Böhlke 2002). Weiteren Einfluss auf die Nitrat-Konzentration im Grundwasser haben Prozesse wie Denitrifikation, Nitrataufnahme von Pflanzenwurzeln, assimilatorischen Reduktion des Nitrats in mikrobiologische Biomasse und dissimilatorischen Nitrat-Reduktion zu Ammonium (Korom 1992). Für Mitteleuropa besitzt die Denitrifikation im Grundwasserleiter den höchsten Anteil an der gesamten Denitrifikation in der Umwelt (Seitzinger et al. 2006).

3.1 Chemo-organotrophe Denitrifikation

Organischer Kohlenstoff (C_{Org}) ermöglicht als Elektronendonator die Denitrifikation im Grundwasserleiter und steuert die chemo-organotrophe Denitrifikation. Mögliche **C_{Org} -Quellen** werden über die Bodenzone als gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) in den Grundwasserleiter eingetragen oder liegen als sedimentär gebundenes organisches Material (SOM) im Grundwasserleiter vor (siehe Kapitel 4.2). Jedoch ist häufig die Zusammensetzung und Struktur von C_{Org} unbekannt, da diese von der Genese der unbekannten Stoffquelle des C_{Org} abhängt (Chapelle et al. 2011). In stöchiometrischen Reaktionsgleichungen wird C_{Org} deswegen häufig vereinfachend als CH_2O bezeichnet. Das Kohlenstoffatom besitzt bei CH_2O die Redoxstufe 0. Deswegen kann es bei der Modellierung der Denitrifikation zu Ungenauigkeiten kommen, wenn die Denitrifikation durch die Oxidation von komplexen organischen Verbindungen abläuft, da deren Redoxstufe der Kohlenstoffatome nicht 0 ist (Korom 1992, LaRouwe und van Cappellen 2011). Somit ändert sich das Verhältnis des reduzierten Nitrats zu dem oxidierten organischen Material. Ein Sonderfall der chemo-organotrophen Denitrifikation im Grundwasserleiter ist die Nutzung von Methan als Elektronendonator (Wisotzky 2011).

Die chemo-organotrophen Mikroorganismen sind in der Regel fakultative Anaerobier; d.h. sie bevorzugen im Grundwasser gelösten Sauerstoff als Elektronenakzeptor anstatt Nitrat. Die chemo-organotrophe Denitrifikation (Gl. 3.1-1):



läuft dann ab, wenn die Konzentration des gelösten Sauerstoffs im Grundwasserleiter geringer als 4 mg/l ist (Rivett et al. 2008). Hingegen zeigt sich, dass in der Bodenzone Mikroorganismen leben, die gleichzeitig Nitrat oder Sauerstoff zur Energiegewinnung nutzen.

Bei der chemo-organotrophen Denitrifikation wird organisches Material bei der Reduktion von Nitrat oxidiert (Gl. 3.1-1). Dabei gibt der organische Kohlenstoff als Elektronendonator ($\text{C}^{+0}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HC}^{+\text{IV}}\text{O}_3^-$; $\text{C}^{+\text{IV}}\text{O}_2$) vier Elektronen ab, während der Nitrat-Stickstoff als Elektronenakzeptor ($\text{N}^{+\text{V}}\text{O}_3^- \rightarrow \text{N}^{+0}_2$) fünf Elektronen aufnimmt. Somit werden für die Denitrifikation von 4 mmol Nitrat 5 mmol CH_2O benötigt.

Als Sonderfall wird bei der Denitrifikation Methan oxidiert (Gl. 3.1-2):



Dieser Vorgang wurde bisher selten in Grundwasserleitern beobachtet, wurde aber in Deutschland im Münsterländer Kiessandzug festgestellt (Wisotzky 2011). Dabei gibt Kohlenstoff als Elektronendonator ($\text{C}^{\text{IV}}\text{H}_4 \rightarrow \text{C}^{\text{IV}}\text{O}_2$) acht Elektronen ab, während Stickstoff als Elektronenakzeptor ($\text{N}^{\text{V}}\text{O}_3^- \rightarrow \text{N}^{\text{0}}_2$) fünf Elektronen aufnimmt. Somit wird ein molares Verhältnis von Nitrat zu Methan von 8 zu 5 benötigt.

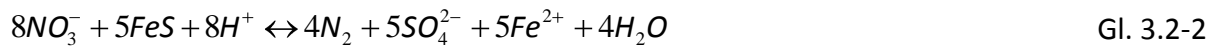
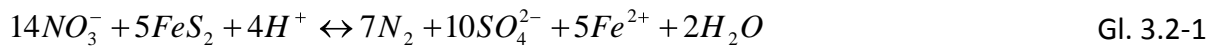
Der Umsatz der chemo-organotrophen Denitrifikation hängt von der Reaktivität und der Menge des organischen Materials ab. Die Reaktivität bezeichnet dabei den Prozess der Oxidation des organischen Materials durch Nitrat, der durch die Zusammensetzung (beziehungsweise durch die Molekülstruktur) des organischen Materials bestimmt wird. Diese kann deutlich variieren. So zeigt sich am Beispiel von SOM im Grundwasserleiter, dass ehemals marine Sedimente eine höhere Denitrifikationsrate (oder Reaktivität) als fluvio-glaziale Sedimente aufweisen (Hartog et al. 2005).

3.2 Chemo-lithotrophe Denitrifikation

Bei der chemo-lithotropen Denitrifikation besteht das Reduktionsmittel aus anorganischen Elektronendonatoren wie Pyrit, Mackinawit, Markasit, Greigit, amorphes Eisenmonosulfid, Siderit und weitere Fe^{2+} -Feststoffphasen, sowie den im Grundwasser gelösten Fe^{2+} (Böttcher et al. 1985, Kölle et al. 1985, Houben 2000, Pätsch 2006, Korom et al. 2012, Zhang et al. 2012). Die Denitrifikation durch andere anorganische Elektronendonatoren, z.B. durch weitere Metalldisulfide, Metallmonosulfide, Mn-Mineralphasen oder gelöstes Mn^{2+} ist bisher noch nicht ausreichend erforscht (Schippers und Jørgensen 2001). Häufig vorkommende chemo-lithotrophe Denitrifizierer sind die Mikroorganismen *Thiobacillus denitrificans* (Kölle et al. 1983, Chapelle 2001, Kölle 2004, Jørgensen et al. 2009) und *Thiomicrospira denitrificans* (Cardoso et al. 2006). Diese Mikroorganismen leben anaerob.

Beim Prozess der chemo-lithotropen Denitrifikation von Pyrit wird **reduzierter Schwefel** als Elektronendonator verwendet. Sulfide, die als mineralische Festphase des Sediments (z.B.

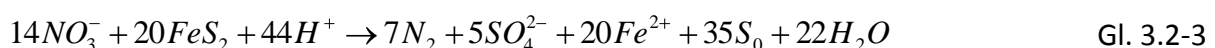
Eisenmono- und Eisendisulfid) vorkommen, dienen dabei als primäre Elektronendonatoren bei der Denitrifikation durch chemo-lithotrophe Mikroorganismen. Es wird dabei Sulfid (S^{1-} , S^{2-}) zu Sulfat (SO_4^{2-}) im Grundwasserleiter oxidiert, wobei sieben (bei Pyrit) oder acht Elektronen (bei Mackinawit) übertragen werden (Gl. 3.2-1, Gl. 3.2-2).



Dabei gibt z.B. der Disulfid-Schwefel als Elektronendonator ($FeS_2^{-I} \rightarrow 2S^{+VI}O_4^{2-}$) vierzehn Elektronen ab, während Nitrat-Stickstoff als Elektronenakzeptor ($N^{+V}O_3^- \rightarrow N^{+0}_2$) fünf Elektronen aufnimmt. Somit wird ein molares Verhältnis von Nitrat zu Pyrit von 14 zu 5 benötigt. Zusätzlich gibt es Mikroorganismen, die elementaren Schwefel (S^0), Thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) und Sulfite (SO_3^{2-}) bei der Denitrifikation katalysieren (Schippers et al. 1996, Cardoso et al. 2006).

Durch die Denitrifikation wird Sulfat freigesetzt, so dass ein deutlicher Anstieg der Sulfat-Konzentration auftritt. Durch den Verbrauch von H^+ -Ionen bei der Denitrifikation, kann der pH-Wert im Grundwasser leicht ansteigen, falls das Grundwasser nicht gepuffert wird. Als weitere Redoxreaktion kann das freigesetzte reduzierte Fe^{2+} durch NO_3^- zu Fe^{3+} oxidiert werden, wobei die Eisen(II)-Oxidation durch Mikroorganismen katalysiert wird oder abiotisch ablaufen kann. Eisenmono- und Eisendisulfide können sich in einem Grundwasserleiter bei der Sulfat-Reduktion durch organisches Material bilden (siehe Kapitel 4.1.3).

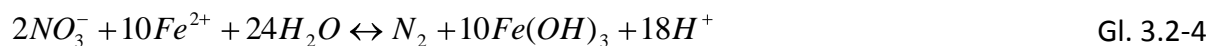
Die bisherige stöchiometrische Reaktionsgleichung (Gl. 3.2-1) wird vereinzelt angezweifelt, da in dem von Zhang et al. (2009) untersuchten Grundwasserleiter ein abweichendes Verhältnis zwischen reduzierten Nitrat und oxidierten Sulfat vorliegt. Diese Abweichung - 2,8 mmol NO_3^- zu 1,0 mmol SO_4^{2-} anstatt bisher 1,4 mmol NO_3^- zu 1,0 mmol SO_4^{2-} - wird durch eine andere stöchiometrische Reaktionsgleichung beschrieben (Gl. 3.2-3).



Dabei wird durch die Oxidation von FeS_2 neben der Bildung von SO_4^{2-} zusätzlich S_0 ausgefällt. Dieser elementare Schwefel kann durch chemo-lithotrophe Denitrifizierer gebildet werden (Cardoso et al. 2006). Dennoch fehlt bei Zhang et al. (2009) der Nachweis von ele-

mentarem Schwefel für den untersuchten Grundwasserleiter. Zusätzlich fehlt in der zitierten Arbeit eine Quantifizierung der Denitrifikation durch organisches Material und aus der Pyrit-oxidation freigesetztes Fe^{2+} , die ebenfalls das Verhältnis von Nitrat zu Sulfat beeinflussen. Diese Denitrifikationsprozesse werden lediglich erwähnt, aber nicht quantitativ in der Arbeit von Zhang et al. (2009) berücksichtigt. Um Gl. 3.2-3 zu verwenden, müssen noch diese zusätzlichen Informationen ermittelt werden. Diese stöchiometrische Reaktionsgleichung wird in dem entwickelten Modell in dieser Arbeit nicht verwendet.

Neben der Oxidation von reduzierten Schwefelverbindungen ist **gelöstes** und **reduziertes Eisen** ein weiterer Elektronendonator, wie es bei der Oxidation von Eisenmono- und Eisendisulfiden auftritt. Dabei tritt die abiotische (Ottley et al. 1997) und die chemo-lithotrophe Denitrifikation durch Fe^{2+} auf (Gouy et al. 1984, Straub et al. 1996, Weber et al. 2001). In der stöchiometrischen Reaktionsgleichung unterscheiden sich die abiotische Denitrifikation und die chemo-lithotrophe Denitrifikation nicht (Gl. 3.2-4).



Dabei werden 2 mmol Nitrat durch 10 mmol Fe^{2+} reduziert unter der Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ und der Freisetzung von H^+ -Ionen. Die chemo-lithotrophe Denitrifikation erfolgt durch Fe^{2+} , wobei die Fe^{2+} -Quelle im Wasser gelöstes oder feststoffgebundenes Fe^{2+} sein kann (Straub et al. 1996, Benz et al. 1998, Weber et al. 2001). Die Mikroorganismen der chemo-lithotropen Denitrifikation besitzen eine hohe Diversität, wobei *Gallionella ferruginea* und *Thiobacillus denitrificans* die bekanntesten Arten sind (Gouy et al. 1984, Straub et al. 1996, Weber et al. 2006). *Gallionella ferruginea* kommt häufig an der Grenze zwischen oxidierenden und reduzierenden Bereichen im Grundwasser vor, wie im Anstrombereich von Förderbrunnen. Durch die Katalyse der Mikroorganismen werden große Mengen an $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ ausgefällt, die zur Kolmation des Anstromsbereichs und zur Verockerung des Förderbrunnens führen.

Die abiotische Denitrifikation durch Fe^{2+} kann durch anorganische Katalysatoren (Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} und Pb^{2+}) beschleunigt werden (Ottley et al. 1997). Dadurch nimmt die Nitrat-Konzentration um 50 % innerhalb von 8 h ab (Ottley et al. 1997).

Siderit (FeCO_3) als anorganische Feststoffphase besitzt ebenfalls ein Fe^{2+} -Ion, welches bei der chemo-lithotropen Denitrifikation (Weber et al. 2001, Rakshit et al. 2007) und abiotischen Denitrifikation genutzt wird. Bisher gibt es wenige Untersuchungen zum Denitrifikationsverhalten von Siderit. Jedoch wird bei der Lösungsreaktion von Siderit gelöstes Fe^{2+} im Grundwasser freigesetzt (Gl. 3.2-5).

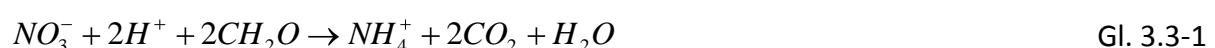


Das gelöste Fe^{2+} trägt ebenfalls zur chemo-lithotropen Denitrifikation oder abiotischen Denitrifikation bei (Gl. 3.2-4).

3.3 Weitere Prozesse zur Verminderung der Nitrat-Konzentration im Grundwasser

Neben der Denitrifikation liegen zusätzliche Prozesse zur Verminderung der Nitrat-Konzentration im Grundwasserleiter vor. Zur Abnahme der Nitrat-Konzentration im Grundwasser kommt es bei einer dissimilatorischen Nitrat-Reduktion, einer assimilatorischen Nitrataufnahme durch Mikroorganismen und der Nitratentnahme durch tiefwurzelnde Pflanzen (Rivett et al. 2008).

Die **dissimilatorische Nitrat-Reduktion** zu Ammonium (dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA)) erfolgt durch fermentierende Mikroorganismen im anaeroben Bereich (Rivett et al. 2008). Dabei ziehen Mikroorganismen die DNRA der Denitrifikation vor, wenn die Menge des verfügbaren organischen Materials sehr begrenzt ist (Kelso et al. 1997). Der detaillierte Ablauf der DNRA ist jedoch derzeit nicht bekannt. Bei der DNRA wird Nitrat zu Ammonium reduziert (Gl. 3.3-1),



wobei H^+ -Ionen und organisches Material benötigt werden. Als Reaktionsprodukt entsteht Kohlendioxid und Wasser.

Viele Mikroorganismen können **Nitrat zum Zellwachstum aufnehmen**, was lediglich zu einer Retention von Nitrat im Grundwasser führt (Rivett et al. 2008). Jedoch ist der Einfluss der Mikroorganismen auf den Nitratumsatz gering und durch das Absterben der Mikroorganismen wird dieses Nitrat erneut freigesetzt. Ein weiterer Prozess zur Nitratentnahme im Grundwasser erfolgt durch Pflanzen mit einem tiefen Wurzelsystem. Dabei wird **Nitrat über das Wurzelsystem** aufgenommen, was zu einer Abnahme der Nitrat-Konzentration führt. Dieser Prozess ist ebenfalls von geringem Einfluss auf die Nitrat-Konzentration im Grundwasser und kann wie der Einfluss der Nitrataufnahme von Mikroorganismen vernachlässigt werden.

4 Wichtige hydrogeochemische Prozesse im Grundwasser

In einem Grundwasserleiter laufen verschiedene hydrogeochemische Reaktionsprozesse ab. Jeder einzelne Prozess steht in Wechselwirkung mit weiteren Prozessen, so dass dieses komplexe System nur mit Hilfe hydrogeochemischer Modelle quantitativ zu beschreiben ist. Eine Beschreibung einzelner Prozesse ist erforderlich, um das komplexe Zusammenwirken der Prozesse und deren Wechselwirkungen in ihrem Einfluss auf die Grundwasserbeschaffenheit und dem Feststoffgerüst zu verstehen und quantifizieren zu können.

Neben der Denitrifikation laufen weitere Redoxreaktionen in einem Grundwasserleiter ab. Die ablaufenden **Redoxreaktionen** ändern die Grundwasserbeschaffenheit und die mineralogische Zusammensetzung des Feststoffgerüsts im Grundwasserleiter wesentlich. An Redoxreaktionen sind je nach Verfügbarkeit verschiedene Oxidationsmittel (z.B. O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} und SO_4^{2-}) und Reduktionsmittel (z.B. Pyrit, Mackinawit, Siderit, H_2S und organische Substanz) beteiligt. Zum Beispiel bildet sich im Grundwasserleiter durch das Zusammenwirken der Fe^{3+} - und SO_4^{2-} -Reduktion Mackinawit, das dann durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation oxidiert werden kann. Das Potential zur chemo-lithotropen Denitrifikation wird somit in einem Grundwasserleiter im Laufe der Zeit aufgebaut, wobei das Potential zur chemo-organotropen Denitrifikation durch die Sulfat-Reduktion im Grundwasserleiter abnimmt.

Als weiterer Parameter beeinflusst der pH-Wert die Grundwasserbeschaffenheit. Vor allem das **Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht** ist pH-Wert abhängig. Weiterhin hängt das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht vom CO_2 -Partialdruck der Bodenluft und der Lösungs- und Fällungsreaktion von Calcit ab. Über die Bodenluft erfolgt zusätzlich der Eintrag von im Sickerwasser gelösten O_2 in den Grundwasserleiter. Diese **Gas-Wasser-Wechselwirkung** sorgt z.B. für einen ständigen O_2 -Eintrag in das Grundwasser. Durch die Sauerstoff-Reduktion nimmt der Stoffgehalt an Reduktionsmitteln im Feststoffgerüst des oberflächennahen Grundwassers ab. Dies betrifft vor allem SOM. Durch die Sauerstoff-Reduktion verliert der Grundwasserleiter das Potential zur chemo-organotropen Denitrifikation.

Die Denitrifikation darf nicht als ein gesonderter Prozess betrachtet werden, sondern ist ein Teil von vielen im Grundwasserleiter ablaufenden hydrogeochemischen Prozessen, die in gegenseitiger Wechselwirkung stehen. In diesem Modell werden als wesentliche Prozesse,

Speziesverteilung, Redoxreaktionen, Komplex-Assoziation und Komplex-Dissoziation, Lösungs-/Fällungsreaktionen, Säure-Base-Reaktionen und Gas-Wasser-Wechselwirkungen berechnet. Sorptions- und Ionenaustauschprozesse werden im Modell nicht berechnet.

4.1 Hydrogeochemische Redoxreaktionen

Redoxreaktionen beeinflussen die Grundwasserbeschaffenheit, indem die Konzentrationen vieler auftretender Spezies verändert werden. Dabei findet bei Redoxreaktionen ein Austausch von Elektronen zwischen Reduktionsmittel und Oxidationsmittel statt. Häufig werden Redoxreaktionen von Mikroorganismen katalysiert, die die freiwerdende Energie zur Aufrechterhaltung der Zellfunktion und zum Zellwachstum nutzen (Chapelle 2001, Betke et al. 2011). Durch den Elektronentransfer baut sich eine elektrische Spannung zwischen den beiden Reaktionspartnern auf, die als **Redoxpotential** durch die Nernst-Gleichung beschrieben wird (Gl. 4.1-1).

$$E_H = E^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \log \frac{\{ox\}}{\{red\}} \quad \text{Gl. 4.1-1}$$

E_H	=	Redox-Potential [V]
E^0	=	Standard-Redox-Potential [V]
R	=	Allgemeine Gaskonstante [8,3144 J/(K mol)]
T	=	Absolute Temperatur [K]
n	=	Anzahl der freiwerdenden Elektronen
F	=	Faraday-Konstante [96485 C/mol]
$\{ox\}$	=	Aktivität der oxidierenden Spezies
$\{red\}$	=	Aktivität der reduzierenden Spezies

Eine Redoxreaktion setzt sich dabei aus einer Oxidations- und einer Reduktions-Halbreaktion zusammen und kann als thermodynamische Gleichgewichtsreaktion formuliert werden (siehe Kapitel 5.1.1). Bei der Reduktions-Halbreaktion werden Elektronen von einem Elektronenakzeptor bzw. Oxidationsmittel (O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} und SO_4^{2-}) aufgenommen (Tabelle 4-1 nach Stumm und Morgan 1996 mit Ergänzungen von Merkel et al. 2008 und Wisotzky 2011) und dabei wird das Oxidationsmittel reduziert. Bei der Oxidations-Halbreaktion werden Elektronen von einem Elektronendonator bzw. Reduktionsmittel

(CH_2O , HS^- , Fe^{2+} und NH_4^+) abgegeben (Tabelle 4-1) und dabei wird das Reduktionsmittel oxidiert.

Tabelle 4-1: Im Grundwasserleiter ablaufende Oxidations- und Reduktionsreaktionen mit pE-Werten, bei pH = 7 und 25 °C (Stumm und Morgan 1996)

Reduktionsreaktion	Reduktions-Halbreaktion	pE ⁰
Sauerstoff-Reduktion	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	13,8
Denitrifikation	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	12,7
Eisen ³⁺ -Reduktion	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,2
Sulfat-Reduktion	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,9
Methan-Bildung	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,1
N ₂ -Fixierung	$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_4^+$	-4,7
Oxidationsreaktion	Oxidations-Halbreaktion	pE ⁰
Oxidation organischer Substanz	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-8,2
Sulfid-Oxidation	$\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	-0,9
Eisen ²⁺ -Oxidation	$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$	0,2
Nitrifikation	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	6,2

Entsprechend der Nernst-Gleichung kann der **pE-Wert** aus dem Redoxpotential berechnet werden (Gl. 4.1-2) beziehungsweise vereinfacht werden (Gl. 4.1-3 für T = 25°C).

$$E_H = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F} \cdot pE \quad \text{Gl. 4.1-2}$$

$$E_H = 0,059 \cdot pE \quad \text{Gl. 4.1-3}$$

Der pE-Wert gibt die hypothetische Elektronenaktivität im Gleichgewichtszustand an und zeigt die relative Tendenz einer Lösung auf, inwieweit diese Elektronen aufnimmt oder abgibt (Stumm und Morgan 1996).

Redoxreaktionen laufen entlang einer Grundwasserstromlinie nacheinander ab und bilden charakteristische **Redoxzonen** im Grundwasserleiter aus (Lyngkilde und Christensen 1992, Hunter et al. 1998, Christensen et al. 2000). Die räumliche und zeitliche Ausbildung der Redoxzonen hängt von der Verfügbarkeit und der sequentiellen Nutzung der Elektronenakzeptoren und Elektronendonatoren ab. Für einen Grundwasserleiter unter land-

wirtschaftlicher Flächennutzung (Düngemiteleintrag) nimmt entlang des Fließpfades der pE-Wert ab. Die einzelnen Redoxreaktionen laufen bei bestimmten pE-Werten ab und sind pH-Wert abhängig. Die O₂-Reduktion läuft im pE-Wert-Bereich um 14, die Denitrifikation im pE-Wert-Bereich um 12, die Fe³⁺-Reduktion im pE-Wert-Bereich um 0,8, die SO₄²⁻-Reduktion im pE-Wert-Bereich um -3, die Methan-Bildung im pE-Wert-Bereich um -4,1 und die N₂-Fixierung im pE-Wert-Bereich um -4,5 ab (Stumm und Morgen 1996). Somit bilden sich entlang des Fließpfades nacheinander die Redoxzonen der O₂-Reduktion, Denitrifikation, Fe(III)-Reduktion, SO₄²⁻-Reduktion, CH₄-Bildung und N₂-Fixierung.

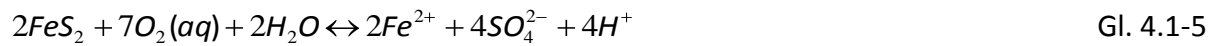
4.1.1 Sauerstoff-Reduktion

In einem Grundwasserleiter wird O₂ über die Grundwasserneubildung eingetragen. Dabei hängt die O₂-Konzentration im Grundwasser von dem Partialdruck von O₂ in der Bodenluft ab. Die O₂-Reduktion wird gegenüber der Denitrifikation durch Mikroorganismen bevorzugt. Deswegen läuft erst bei einer O₂-Konzentration im Grundwasser von unter 4 mg/l die Denitrifikation ab. Als Reduktionsmittel können die Elektronendonatoren C_{org}, FeS₂ und Fe²⁺ verwendet werden. Als wichtiger Elektronendonator reduziert organische Substanz den gelösten O₂ (Gl. 4.1-4).



Als mögliche Quellen für die organische Substanz kann dabei SOM und im Grundwasser gelöster DOC dienen (siehe Kapitel 4.2). Bei einem Vergleich von 1552 Grundwasseranalysen zeigt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der O₂-Konzentration und der DOC-Konzentration im Grundwasser (McMahon und Chapelle 2008). Ein zusätzlicher Vergleich zwischen der O₂-Konzentration und der DOC-Konzentration von zwei unterschiedlichen Untersuchungsgebieten zeigt, dass die Reaktivität des DOC lediglich einen geringen Einfluss auf die O₂-Konzentration haben kann und dabei von dem betrachteten Einzugsgebiet abhängt (Chapelle et al. 2011). Dadurch kann die Abnahme der O₂-Konzentration in einem Grundwasserleiter nicht allein durch die DOC-Konzentration in der Grundwasserneubildung erklärt werden. Möglicherweise reagiert zusätzlich SOM mit O₂, wobei zur Klärung des Beitrags dieses Prozesses weitere Untersuchungen notwendig sind.

Zur O₂-Reduktion kann auch die Oxidation mit FeS₂ dienen. Die Pyritoxidation führt zur Versauerung von Gewässern (acid mine drainage) und tritt z.B. in Abraumkippen auf. Dabei wird O₂ durch Disulfid-Schwefel reduziert, was zu einer hohen SO₄²⁻-Konzentration und starken Versauerung des Wassers führt (Gl. 4.1-5).



In einem Förderbrunnen oder in dessen Vorfeld können durch die Mischung von oxidierendem und reduzierendem Grundwasser Fe²⁺ und O₂ miteinander reagieren (Gl. 4.1-6).

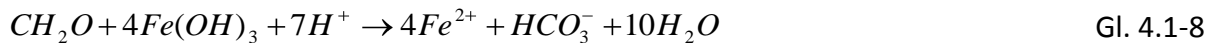
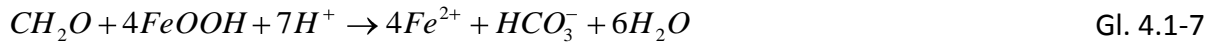


Dabei wird Fe²⁺ zu Fe³⁺ oxidiert und anschließend als Fe(OH)_{3(a)} ausgefällt. Diese Reaktion führt wie bei der chemo-lithotropen Denitrifikation zur Kolmation im Anstrombereich des Förderbrunnens oder direkt zur Verockerung des Förderbrunnens. Im Grundwasserleiter ist die Redoxreaktion von FeS₂ und Fe²⁺ mit O₂ unwahrscheinlich, da diese Elektronendonatoren vorher durch Nitrat, welches aus der landwirtschaftlichen Düngung stammen kann, oxidiert werden. Der Anstrombereich eines Förderbrunnens bildet eine Ausnahme, da durch die Mischung des Grundwassers die Redoxreaktion mit Fe²⁺ auftreten kann. Zusammenfassend kann SOM und DOC als wichtigstes Reduktionsmittel für die O₂-Reduktion im Grundwasserleiter angesehen werden.

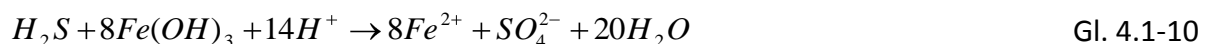
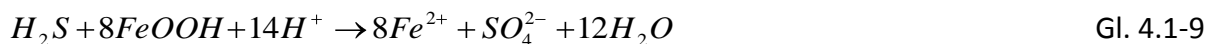
4.1.2 Eisen(III)-Reduktion

Im Grundwasserleiter tritt gelöstes Fe in den Oxidationsstufen Fe(II) und Fe(III) auf. Durch eine geringen Löslichkeit der Fe³⁺-Feststoffphasen besitzt gelöstes Fe³⁺ eine geringe Konzentration im Grundwasser. Mögliche Fe³⁺-Feststoffphasen kommen als Goethit, Hämatit, Lepidokrokit, Maghemit, Ferrihydrit, Magnetit und amorphes Fe(OH)_{3(a)} im Grundwasserleiter vor (Appelo und Postma 2006, Blume et al. 2010). Dabei liegt vor allem Goethit vor. Fe(OH)_{3(a)} bildet sich als Fe³⁺-Fällungsprodukt und wandelt sich zu einer anderen Fe³⁺-Feststoffphase um. Die Eisen(III)-Reduktion findet hauptsächlich durch organische Substanz als Elektronen-

donator statt (Canfield 1989, Canfield et al. 1993, Appelo und Postma 2006, Weber et al. 2006; Gl. 4.1-7, Gl. 4.1-8).



Dabei wird der organische Kohlenstoff der organischen Substanz als Elektronendonator verwendet, um das als Feststoff-gebundene Fe^{3+} zu Fe^{2+} zu reduzieren. Die Eisen(III)-Reduktion wird hauptsächlich durch Mikroorganismen katalysiert, deren bekannteste Gattung *Geobacter* ist (Weber et al. 2006). Zusätzlich kann die Eisen(III)-Reduktion durch abiotische Redoxreaktion ablaufen (siehe Kapitel 3.2). Als weitere Redoxreaktion kann H_2S als Elektronendonator die Fe^{3+} -Feststoffphasen reduzieren (Gl. 4.1-9, Gl. 4.1-10).



Dabei wird H_2S zu SO_4^{2-} oxidiert und im Grundwasser liegt gelöstes Fe^{2+} vor. Das gelöste Fe^{2+} kann dann weiterreagieren und die Feststoffphasen Mackinawit und Siderit bilden. Dabei kann der gebildete Mackinawit durch die chemo-lithotropen Denitrifikation in einem Grundwasserleiter oxidiert werden (siehe Kapitel 4.1.3).

4.1.3 Sulfat-Reduktion

Die Sulfat-Reduktion beeinflusst den Nitratsatz im Grundwasserleiter. Durch die Sulfat-Reduktion haben sich im Grundwasserleiter die Reduktionsmittel FeS und FeS_2 gebildet, die für den Ablauf der chemo-lithotropen Denitrifikation notwendig sind. Sulfat wird in den Grundwasserleiter über Düngemittel und atmosphärische Depositionen eingetragen. Innerhalb des Grundwasserleiters bildet sich Sulfat aus der chemo-lithotropen Denitrifikation.

In Grundwasserleitern katalysieren Mikroorganismen Sulfat durch organisches Material. Als Elektronendonator wird organisches Material durch Mikroorganismen genutzt und es bildet sich H_2S (Gl. 4.1-11).



Viele verschiedene Mikroorganismen reduzieren Sulfat, wobei die Gattung *Desulfovibrio* den höchsten Bekanntheitsgrad besitzt (Coleman et al. 1993, Chapelle 2001). Das freigesetzte H_2S kann mit der Feststoffphase FeS zu FeS_2 oder dem im Grundwasser gelösten Fe^{2+} zu FeS weiter reagieren (Gl. 4.1-12).



Das gebildete Eisenmonosulfid (Mackinawit) liegt im Feststoffgerüst des Grundwasserleiters vor und kann durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation aufgebraucht werden oder weiter zu FeS_2 reagieren.

Eisendisulfide sind eine häufig vorkommende Feststoffphase im Grundwasserleiter und dienen vor allem als Reduktionsmittel für NO_3^- . Als FeS_2 treten Pyrit und Markasit im Grundwasserleiter auf, welche sich in der Kristallstruktur unterscheiden. Pyrit besitzt eine kubisch und Markasit eine orthorombische Kristallstruktur. In dem Modell wird lediglich Pyrit als Eisendisulfid-Phase berücksichtigt. FeS_2 bildet sich im Grundwasserleiter aus der Feststoffphase FeS (Berner 1970, Berner 1984, Drobner et al. 1990, Schoonen und Barnes 1991, Benning et al. 2000). Für die FeS_2 -Bildung aus FeS sind mehrere Bildungsprozesse bei Temperaturen unter 100 °C bekannt. Einmal entsteht FeS_2 durch den Einbau von Polysulfiden, welche als Oxidationsmittel ein Elektron aufnehmen (Berner 1984, Schoonen 2004, Rickard und Luther 2007; Gl. 4.1-13).



Bei einem weiteren FeS_2 -Bildungsprozess kann H_2S als Elektronenakzeptor verwendet werden (Gl. 4.1-14).



Diese Reaktion stellt einen Sonderfall von Gl. 4.1-13 für $n = 1$ dar (Rickard und Luther 2007). Der weitere Prozess zur Bildung von FeS_2 erfolgt unter der Abgabe von Fe^{2+} (Gl. 4.1-15).



Diese Reaktion kombiniert die Lösungsreaktion von Mackinawit (Gl. 4.1-12) mit der Bildungsreaktion von Pyrit durch H_2S (Gl. 4.1-14; Rickard und Luther 2007). Durch das Zusammenwirken von organischer Substanz, Fe^{3+} -Feststoffphasen und SO_4^{2-} kann sich Pyrit bilden, das einen natürlichen Vorrat für die chemo-lithotrophe Denitrifikation darstellt.

4.1.4 Methan-Bildung

Methan kann in einem Grundwasserleiter durch Mikroorganismen katalysiert werden oder eingetragen werden (Appelo und Postma 2006). Die abiotische thermogene Bildung findet durch das Erhitzen von Kerogen oder durch Pyrolyse statt und benötigt sehr hohe Temperaturen (Kotelnikova 2002). Das bei diesem Prozess in größeren Tiefen entstandene Methan kann durch Klüfte in das oberflächennahe Grundwasser eingetragen werden.

In der Regel wird Methan bei geringen Temperaturen biogen aus der Fermentation von organischem Material oder der Reduktion von CO_2 gebildet (Kotelnikova 2002).

Bei der Fermentation wird organischem Material zu Methan und CO_2 durch Mikroorganismen katalysiert (Gl. 4.1-16).



Eine weitere Möglichkeit zur Methanbildung bietet die CO_2 -Reduktion, welche im Grundwasser gelöstes H_2 als Reduktionsmittel benötigt (Gl. 4.1-17).



H_2 kann nur unter stark reduzierende Bedingungen im Grundwasserleiter, wie sie z.B. bei der FeS_2 -Bildung (Gl. 4.1-14 und Gl. 4.1-15) vorliegen, auftreten. Beide Prozesse (Gl. 4.1-16

und Gl. 4.1-17) können gleichzeitig im Grundwasserleiter ablaufen (Appelo und Postma 2006).

4.1.5 N₂-Fixierung

Neben der NH₄⁺-Bildung durch DNRA (siehe Kapitel 3.3) bildet sich NH₄⁺ durch die mikrobielle Reduktion von N₂ (Stumm und Morgan 1996). Dieser Prozess findet unter stark reduzierenden Bedingungen im Grundwasserleiter statt. Als Reduktionsmittel kann organischer Kohlenstoff verwendet werden, der zu CO₂ oxidiert wird (Gl. 4.1-18).



Im Grundwasserleiter wird das vorliegende N₂ zu NH₄⁺ reduziert. Ebenfalls kann sich NH₄⁺ durch freigesetztes H₂ im Grundwasserleiter bilden (Gl. 4.1-19).



Dieses H₂ kann z. B. bei der Pyritbildung freigesetzt werden (Gl. 4.1-14 und Gl. 4.1-15).

4.2 Funktion der organischen Substanz

Organische Substanz tritt überall in der Umwelt auf und ist als Reduktionsmittel im Grundwasserleiter an Redoxprozessen beteiligt (Hartog et al. 2005). Im Grundwasserleiter wird zwischen **sedimentär gebundenem organischen Material (SOM)** und im Grundwasser **gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC)** unterschieden. SOM und DOC sind Summenparameter und umfassen viele heterogene organische Kohlenstoffverbindungen. SOM hat sich möglicherweise während der Bildung des Grundwasserleiters (z.B. marin und fluvial) zusammen mit dem Sedimentgestein eingelagert. DOC wird über infiltrierendes Sickerwasser in den Grundwasserleiter eingetragen und setzt sich aus dem organischen Material der Böden zusammen. Dabei kann sich die Zusammensetzung des DOC bei verschiedener Boden-

nutzung ändern. Eine Zusammensetzung von DOC im Grundwasser liegt für ein küstennahes Untersuchungsgebiet vor, welches sehr viele verschiedene organische Verbindungen aufweist (Longnecker und Kujawinski 2011).

Eine allgemeine und näherungsweise **Zusammensetzung** der organischen Verbindungen von SOM liegt nicht vor. Zur Beschreibung der Zusammensetzung von SOM wird auf die Zusammensetzung im Boden und im marinen Sediment zurückgegriffen. Eine allgemeine Zusammensetzung von DOC kann ebenfalls näherungsweise aus der Zusammensetzung der organischen Substanz im Boden abgeleitet werden. Diese wird auf einen Anteil von 10 - 20 % Kohlenhydrate, 10 % Aminosäuren, 5 - 15 % Lipide und 55 - 75 % an nicht identifizierbarem organischen Material der gesamten im Boden vorliegenden organischen Substanz geschätzt (Hedges und Oades 1997). In küstennahen marinen Sedimenten wird die Zusammensetzungen des organischen Materials auf 10 - 15 % Aminosäuren, 5 - 10 % Kohlenhydrate, 3 - 5 % Lipide, weniger als 5 % Lignin und 65 - 82 % an nicht identifizierbarem organischen Material (der gesamten im marinen Sediment vorliegenden organischen Substanz) geschätzt (Hedges und Oades 1997). LaRowe und van Cappellen (2011) verwenden anstatt nicht identifizierbarem organischen Materials den Summenparameter für Huminstoffe. Huminstoffe besitzen keine einheitliche Struktur, sondern bestehen aus einer Mischung von ähnlichen Makromolekülen mit verschiedenen Molekülgrößen, Strukturen und Funktionalitäten (Van den Bergh 2001).

Die Zusammensetzung von SOM und DOC ist für den Umsatz von Elektronenakzeptoren nicht entscheidend. Die **reaktiven** Bestandteile des organischen Materials bestimmen den Ablauf der Redoxreaktionen in einem Grundwasserleiter. Kohlenhydrate umfassen dabei Molekülgruppen wie Glukoseketten, Lignine und Tannine. Glukoseketten zeigen einen hohen Umsatz durch Mikroorganismen (Blume et al. 2010), weshalb diese möglicherweise nicht in einem Grundwasserleiter auftreten. Lignine und Tannine besitzen hingegen eine sehr geringe Reaktivität gegenüber Elektronenakzeptoren und bilden folglich einen Bestandteil der organischen Substanz im Grundwasserleiter. Aminosäuren werden wie Glukoseketten durch Mikroorganismen umgesetzt (Blume et al. 2010) und treten somit nicht im Grundwasser auf. Die Reaktivität von Huminstoffen lässt sich nicht eindeutig charakterisieren, wobei diese von der physikalischen Gestalt und der chemischen Beschaffenheit gleichermaßen abhängt (Hedges et al. 2000). Die Reaktivität von Huminstoffen im Vergleich zu Oxidationsmitteln ist im Grundwasserleiter eher gering.

Die Angaben zur Zusammensetzung von organischer Substanz beziehen sich auf deren Bildungszonen und können nicht direkt auf den Grundwasserleiter übertragen werden. Im Grundwasserleiter liegt der stark reaktive Anteil der organischen Substanz (Glukoseketten, Aminosäuren) nicht mehr vor. Die Neubildung von organischer Substanz durch das Absterben von Mikroorganismen bildet eine Ausnahme.

Bei **sedimentär gebundenem organischem Material** kann sich die Häufigkeit und Reaktivität innerhalb eines Grundwasserleiters deutlich unterscheiden. In einem untersuchten Grundwasserleiter zeigt sich, dass das SOM von fluvial-gebildeten Sedimenten im Vergleich zu dem SOM aus marin-gebildeten Sedimenten stark abgebaut ist (Hartog et al. 2005). Ein möglicher Unterschied liegt darin, dass während der Bildung fluviatiler Sedimente, diese über einen längeren Zeitraum atmosphärischen O_2 ausgesetzt waren. Dies führte zu einem stärkeren Abbau der reaktiven Ketten durch Mikroorganismen und einer Anhäufung von refraktären organischen Substanzen (Hartog et al. 2005). In marin-gebildeten Sedimenten tritt dagegen eine vergleichsweise hohe Reaktivität der organischen Substanz gegenüber Oxidationsmitteln auf, da bei deren Bildung die organische Substanz den Oxidationsmitteln O_2 und NO_3^- nicht ausgesetzt war. Hingegen lag das Oxidationsmittel SO_4^{2-} vor, so dass die Reaktivität des SOM gegenüber SO_4^{2-} in diesen Sediment gering ist (Hartog et al. 2005). Durch die langandauernde Exposition des organischen Materials gegenüber Oxidationsmitteln bei der Bildung nimmt der reaktive Anteil des gesamten organischen Materials ab. Folglich hängt die Reaktivität des organischen Materials gegenüber eingetragenen Oxidationsmitteln vom Alter und der Genese eines Grundwasserleiters ab.

Die reaktive organische Substanz des **gelösten organischen Kohlenstoffs** wird von Mikroorganismen während der Aufenthaltszeit des DOC in der Bodenzone und ungesättigten Zone oxidiert. Dadurch muss die Reaktivität des DOC mit zunehmender Fließzeit des Sickerwassers abnehmen. An mehreren europäischen Standorten wird eine mittlere DOC-Konzentration im Sickerwasser des Unterbodens von 11 mg/l bei forstwirtschaftlicher Nutzung, 12 mg/l bei landwirtschaftlicher Nutzung und 9 mg/l bei Wiesennutzung gemessen (Kindler et al. 2011). Mit der Einberechnung der Aufenthaltszeit in der ungesättigten Zone und zusätzlicher O_2 -Zehrung gehen Kindler et al. (2011) von einer DOC-Konzentration von ungefähr 4 mg/l im neugebildeten Grundwasser und unabhängig von der Bodennutzung aus. Diese 4 mg/l DOC-Eintrag über infiltrierendes Sickerwasser sind repräsentative Orientierungswerte und können, je nach Einzugsgebiet, deutlich abweichen. Bei vollständigem Umsatz der eingetragenen

DOC-Konzentration durch die chemo-organotrophe Denitrifikation wird entsprechend der stöchiometrischen Reaktionsgleichung (Gl. 3.1-1) 20,5 mg/l Nitrat im Grundwasser reduziert. Da die Reaktivität von DOC und dessen Verfügbarkeit für Mikroorganismen bereits in der ungesättigten Zone durch die O₂-Zehrung stark abgenommen hat und neben Nitrat noch der Elektronenakzeptor O₂ im Grundwasser vorliegt, ist der Umsatz von DOC mit Nitrat und später mit Sulfat im Grundwasserleiter vernachlässigbar (Tesoriero und Puckett 2011, Chapelle et al. 2011). Folglich kann sedimentär gebundenes organisches Material als relevantes Reduktionsmittel für die ablaufenden Redoxreaktionen angenommen werden.

4.3 Lösungs- und Fällungsreaktionen von Karbonaten

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist ein komplexes System, das hier lediglich vereinfachend beschrieben werden kann. Die Fällungs- und Lösungsreaktion von Calcit hängt vom CO₂-Gehalt und pH-Wert ab (Stumm und Morgan 1996, Appelo und Postma 2006). Thermodynamische Gleichgewichtsreaktionen beschreiben die Fällungs- und Lösungsreaktion von Calcit (siehe Kapitel 5.1.1). Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht besteht aus einzelnen Reaktionen, welche vereinfachend und repräsentativ wie folgt zusammengefasst werden können (Gl. 4.3-1).



Durch den Einfluss von CO₂ löst sich Calcit auf und es bildet sich HCO₃⁻. Diese Reaktion wird verwendet, um das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht auf eine Reaktionsgleichung zu vereinfachen und kann in viele Folgereaktionen aufgegliedert werden. So löst sich Calcit auch unter Abwesenheit von CO₂ zu Ca²⁺ und CO₃²⁻ auf (Gl. 4.3-2).



Das freigesetzte CO₃²⁻ reagiert wiederum mit H⁺ zu HCO₃⁻ (Gl. 4.3-3). Bei dieser Reaktion nimmt der pH-Wert ab.



Gl. 4.3-2 und Gl. 4.3-3 können zusammengefasst werden, da Calcit sich direkt durch H^+ -Ionen löst und HCO_3^- gebildet wird (Gl. 4.3-4).



Neben der Lösungs- beziehungsweise Fällungsreaktion von Calcit wird das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht von CO_2 beeinflusst. Dabei löst sich gasförmiges CO_2 im Grundwasser (Gl. 4.3-5).



Dieses im Grundwasser gelöste CO_2 reagiert im Wasser weiter zu Kohlensäure (Gl. 4.3-6).



Als Folgereaktion dissoziiert H_2CO_3 , je nach pH-Wert des Grundwassers zu HCO_3^- (Gl. 4.3-7) oder zu CO_3^{2-} (Gl. 4.3-8).



Der pH-Wert bestimmt die Verteilung der Spezies H_2CO_3 , HCO_3^- und CO_3^{2-} . Bei einem pH-Wert unterhalb von 4,3 ($K_{S4,3}$ -Wert) liegt zu 99 % H_2CO_3 im Grundwasser vor. Bei einem pH-Wert oberhalb von 8,2 ($K_{B8,2}$ -Wert) liegt CO_3^{2-} zusammen mit HCO_3^- im Grundwasser vor und zu 1 % H_2CO_3 . Zwischen einem pH-Wert von 4,3 und 8,2 liegen H_2CO_3 und HCO_3^- mit einem pH-Wert abhängigen Verhältnis vor. Bei einem pH-Wert von 6,3 liegen beide Spezies mit gleicher Aktivität im Grundwasser vor. Der pH-Wert ist temperaturabhängig, so dass der $K_{S4,3}$ -Wert und $K_{B8,2}$ -Wert sich auf eine Temperatur von 25°C bezieht.

Die Berechnung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts ist für ein System aus Calcit, CO_2 und H_2O (Gl. 4.3-1 - Gl. 4.3-8) aufwändig. Da im Grundwasser noch wesentlich mehr Spezies vorliegen, die das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht beeinflussen, ist die exakte Beschreibung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts am besten durch hydrogeochemische Modellierungsprogramme möglich. Dennoch können einzelne Auswirkungen auf das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht beschrieben werden. Bei einer Freisetzung von H^+ -Ionen durch z.B. Redoxreaktionen (siehe Kapitel 4.1), wird sich Calcit lösen und HCO_3^- bilden (Gl. 4.3-1, Gl. 4.3-2 und Gl. 4.3-4). Auch eine Zunahme der Konzentration von im Wasser gelösten CO_2 führt zu einer Zunahme von H^+ -Ionen (Gl. 4.3-6 und Gl. 4.3-7) und zu einer vermehrten Lösung von Calcit. Umgekehrt kann Calcit sich bei einer Zunahme von OH^- -Ionen oder einer Abnahme von im Grundwasser gelöstem CO_2 als Feststoffphase im Grundwasserleiter bilden.

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht wird zusätzlich davon bestimmt, ob ein offenes oder geschlossenes System vorliegt. Vereinfacht hängt das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht von dem Partialdruck des CO_2 und dessen Partialdruck in der Gasphase ab. Bei beiden Systemen liegt neben einer Gasphase mit CO_2 noch eine wässrige Phase mit dem Feststoff Calcit vor. Bei einem offenen System befindet sich das Wasser in Kontakt mit einem gleichbleibenden CO_2 -Partialdruck (Stumm und Morgan 1996). Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht im Grundwasser stellt sich ein ohne den CO_2 -Partialdruck in der Gasphase zu ändern. Der Einfluss von einer Calcit-haltigen ungesättigten Zone auf das Sickerwasser, wie es in dieser Arbeit verwendeten Modell umgesetzt wird, stellt ein offenes System dar. Bei einem geschlossenen System findet kein Stoffaustausch mit der Umgebung statt und es liegt der Partialdruck von CO_2 in der Gasphase ändert sich. Beim Einstellen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts kann sich der CO_2 -Partialdruck in der Gasphase ändern. Durch die Eigenschaften eines offenen oder geschlossenen Systems wird die Fällungs- und Lösungsreaktion von Calcit beeinflusst, so dass sich je nach vorliegenden Bedingungen mehr oder weniger Calcit sich lösen oder ausfallen kann.

4.4 Gas-Wasser-Wechselwirkungen

Das Sickerwasser der Bodenzone, welches zum neugebildeten Grundwasserleiter wird, steht in Kontakt mit der Bodenluft. Dabei löst sich O_2 und CO_2 im Sickerwasser. Die Konzentrationen von

ration des im Wasser gelösten Gases ist proportional zum Partialdruck des Gases in der Gasphase und wird mit dem **Henry-Gesetz** beschrieben (Gl. 4.4-1):

$$c_A = k_h \cdot p_A \quad \text{Gl. 4.4-1}$$

c_A	=	Konzentration der Spezies A in der wässrigen Phase [mol/l]
k_h	=	Henry-Konstante [mol/(l Pa)]
p_A	=	Partialdruck der Spezies A in der Gasphase [Pa]

Damit hängt die Konzentration des im Grundwasser gelösten Gases direkt von dessen Partialdruck in der Gasphase ab. Eine Einschränkung des Henry-Gesetzes liegt darin, dass Folgereaktionen der gelösten Gase nicht berücksichtigt werden. Dies betrifft CO_2 , welches zu H_2CO_3 (Gl. 4.3-6), HCO_3^- (Gl. 4.3-7) und zu CO_3^{2-} (Gl. 4.3-8) reagieren kann. Diese Folgereaktionen werden über die thermodynamische Gleichgewichtsreaktion beschrieben (siehe Kapitel 5.1.1), so dass diese durch hydrogeochemische Modellierungen erfasst werden können.

Durch die Prozesse der Denitrifikation, Sulfat-Reduktion, N_2 -Fixierung, Lösungsreaktion von Carbonaten und des Umsatzes von organischer Substanz treten gelöste Gase im Grundwasser auf. Da es durch diese Gasbildung zu einer Übersättigung des im Grundwasser gelösten Gases kommen kann, muss zudem eine Entgasung aus dem Grundwasserleiter für ein offenes und geschlossenes System berücksichtigt werden (Gl. 4.4-2, Halliday et al. 2009).

$$p_A = p_{0,A} + \rho gh \quad \text{Gl. 4.4-2}$$

$p_{0,A}$	=	Partialdruck der Spezies A an der Erdoberfläche [Pa]
ρ	=	Dichte von Wasser [bei 10°C: 999,7 kg/m³]
g	=	Gravitationskonstante [9,8 m/s²]
h	=	Tiefe [m]

Dabei hängt der Partialdruck eines bestimmten Gases von der Tiefe im Grundwasserleiter ab. Der tiefenspezifische Partialdruck kann dann mit dem Henry-Gesetz (Gl. 4.4-1) kombiniert werden, um die Entgasung aus dem Grundwasserleiter zu bestimmen.

5 Grundlagen der Modellierung

Ein Modell ist eine ausgesuchte und vereinfachte Darstellung eines realen Systems, welches näherungsweise ein Teilgebiet dieses Systems simuliert (Bear und Cheng 2010). Modelle werden verwendet, um hydrogeochemische und geohydraulische Prozesse des Grundwassers zu beschreiben, zu verstehen und zu prognostizieren. Grundwassermodelle sind häufig **deterministische mathematische Modelle** (Konikow und Bredehoeft 1992). Deterministische Modelle beruhen auf den Massen-, Impuls-, Ladungs- und Energieerhaltungsgesetzen, während bei mathematischen Modellen die auftretenden Objekte, Kräfte und Ereignisse durch partielle Differenzialgleichungen abstrakt beschrieben werden (Konikow und Bredehoeft 1992). Dabei werden bei einem Modell, je nach Modellanwendung, verschiedene partielle Differenzialgleichungen zur Grundwasserströmung, zum Stofftransport und zur Grundwasserbeschaffenheit gelöst (Barry et al. 2002). Diese partiellen Differenzialgleichungen werden meist durch einen numerischen Algorithmus näherungsweise gelöst und benötigen zusätzlich eine räumliche und zeitliche Modelldiskretisierung. Modelle, die Prozesse in hypothetischen hydrogeologischen Systemen untersuchen, werden als generische Modelle bezeichnet (Anderson und Woessner 1992).

Die **hydrogeochemische Modellierung** wird mit partiellen Differenzialgleichungen zur Simulation von hydrogeochemischen Reaktionen realisiert. Anhand thermodynamischer Gleichgewichtsreaktionen, Reaktionskinetik von irreversiblen Reaktionen werden wesentliche hydrogeochemische Prozesse wie Redoxreaktionen, Lösungs-/Fällungsreaktionen, Gas-Wasser-Wechselwirkungen und Säure-Base-Reaktionen im Grundwasser umgesetzt. Mit der hydrogeochemischen Modellierung wird die Speziesverteilung der Grundwasserbeschaffenheit im Gleichgewicht mit dem Feststoffgerüst berechnet.

Die **geohydraulische Modellierung** beruht auf der Lösung von partiellen Differenzialgleichungen zur Grundwasserströmung und zum nichtreaktiven Stofftransport. Mit der Berechnung der Grundwasserströmung werden die Fließwege des Grundwassers modelliert, auf denen der nichtreaktive Stofftransport aufbaut, der die Verteilung von Spezies im Grundwasser auf diesem Fließweg beschreibt. Der nichtreaktive Stofftransport setzt sich aus den geohydraulischen Prozessen Advektion, Dispersion und Diffusion zusammen. Dabei wird für

das Grundwasserströmungsmodell eine Einphasenströmung verwendet und somit Gas als Transportmedium ausgeschlossen.

Durch die Kombination von hydrogeochemischer und geohydraulischer Modellierung wird der **reaktive Stofftransport** durch die Rechenprogramme PHREEQC (Parkhurst und Appelo 1999) und PHAST (Parkhurst et al. 2010) berechnet. Dabei werden chemische Reaktionsgleichungen mit der Grundwasserströmung und dem dazugehörigen Stofftransport kombiniert. Viele einzelne Prozesse wie das thermodynamische Gleichgewicht, die Reaktionskinetik, die Advektion, die Dispersion und die Diffusion werden im Modell miteinander kombiniert. Durch die Kombination dieser Prozesse kann die Veränderung der Grundwasserneubildung unter anderem auch in einem realen Grundwassersystem näherungsweise beschrieben werden.

Die in dieser Arbeit mit den Rechenprogramme **PHREEQC** (Parkhurst und Appelo 1999) und **PHAST** (Parkhurst et al. 2010) verwendeten Modelle sind deterministische mathematische Modelle. PHREEQC ist ein Gleichungslöser, das chemische Reaktionen und 1D-Stofftransportprozesse im Grundwasser simuliert. Es werden thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen von Spezies, Mineralen und Gasen im Grundwasser sowie unterschiedliche Reaktionskinetik und irreversible Reaktionen umgesetzt (Parkhurst und Appelo 1999). In dieser Arbeit wird ein reaktives Multi-1D-Stromröhrenmodell verwendet (Hansen 2005, Seebode 2009, Kübeck 2010). Das Programm PHAST umfasst die Modellierung von 3D-Grundwasserströmung, 3D-Stofftransport und chemischen Reaktionen (Parkhurst et al. 2010). Das Programm PHAST stellt eine Kopplung zwischen den Programmen PHREEQC und HST3D (Kipp 1997) dar und verbindet die Modellierung der Hydrogeochemie mit dem Stofftransport.

Neben PHREEQC und PHAST liegen weitere hydrogeochemische Programme zur Berechnung der Grundwasserbeschaffenheit vor. Programme, die auf thermodynamischen Gleichgewichtsreaktionen basieren, sind MINTEQA2 (Allison et al. 1991), WATEQ4F (Ball und Nordstrom 1991), EQ 3/6 (Wolery 1992) und GEOCHEMIST'S WORKBENCH (Bethke und Yeakel 2009). Zur Modellierung des reaktiven Transports liegen zusätzlich die Programme MIN3P (Mayer 1999, Mayer et al. 2002) und PHT3D (Prommer et al. 2003) vor.

Die Modellierung des reaktiven Stofftransports berücksichtigt viele Prozesse, die im Grundwasserleiter ablaufen. Indem einzelne Teilprozesse des Modells betrachtet werden, kann der reaktive Stofftransport überschaubar dargestellt werden. Durch die Kombination

sämtlicher Teilprozesse kann das Modell in seiner hohen Komplexität verstanden werden. Die hydrogeochemische Modellierung betrachtet die Denitrifikation und weitere hydrogeochemische Prozesse im Grundwasserleiter, während die geohydraulische Modellierung die räumliche und zeitliche Entwicklung der Verteilung von im Grundwasser gelösten Spezies berechnet. Zusammen ermöglicht die Kombination von hydrogeochemischer und geohydraulischer Modellierung die zeitliche und räumliche Entwicklung der im Grundwasser gelösten Speziesverteilung im Gleichgewicht mit dem Feststoffgerüst. Die Modellierung des reaktiven Stofftransports ermöglicht das Verständnis der langzeitlichen Auswirkungen von Denitrifikation auf die Grundwasserbeschaffenheit und dem Feststoffgerüst.

5.1 Hydrogeochemische Modellierung

Hydrogeochemische Modellierung basiert auf einer modellhaften Vorstellung über den Ablauf von geochemischen Reaktionen und hydrologischen Vorgängen im Grundwasserleiter sowie dem Zusammenwirken dieser Reaktionen und Vorgänge als hydrogeochemische Prozesse (van Berk 2000). Wesentliche Prozesse, die in einem Grundwasserleiter ablaufen, sind Redoxreaktionen, Lösungs-/Fällungsreaktionen, Gas-Wasser-Wechselwirkungen und Säure-Base-Reaktionen. Diese können entweder durch ein **thermodynamisches Gleichgewicht** oder durch eine **Reaktionskinetik** beschrieben werden. Das Einstellen eines thermodynamischen Gleichgewichts hängt von dem Massenwirkungsgesetz beziehungsweise der daraus berechneten Gleichgewichtskonstante ab und kann als zeitunabhängiger Prozess angesehen werden. Ein thermodynamisches Gleichgewichtsmodell beschreibt die chemischen Prozesse im Grundwasserleiter ausreichend gut, wenn eine langsame Fließzeit oder eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit vorliegen (Stumm und Morgan 1996). Der zeitabhängige Verlauf der Änderung einer Spezies-Konzentration während eines chemischen Prozesses wird durch die Reaktionskinetik beschrieben. Die Reaktionskinetik umfasst sämtliche chemische Reaktionen, wobei sich das Modell auf irreversible Reaktionen beschränkt. Irreversible Reaktionen laufen entsprechend der stöchiometrischen Reaktionsgleichung lediglich in eine bestimmte Richtung ab, wie zum Beispiel beim Umsatz von organischem Material in einem Grundwasserleiter. Die Reaktionskinetik sollte in einem Modell verwendet werden, wenn in einem Grundwasserleiter die chemischen Prozesse mit einer geringen

Reaktionsgeschwindigkeit oder irreversible ablaufen. In einem Grundwasserleiter laufen verschiedene miteinander gekoppelte chemische Reaktionen ab, die in einem hydrogeochemischen Modell durch thermodynamische Gleichgewichtsreaktionen und Reaktionskinetik umgesetzt werden.

Die notwendigen Gleichungen für die **Umsetzung der hydrogeochemischen Modellierung** durch die Rechenprogramme PHREEQC und PHAST werden im Handbuch von PHREEQC (Parkhurst und Appelo 1999) beschrieben und werden hier nicht explizit wiedergegeben. Die thermodynamische Gleichgewichtsmodellierung erfolgt über mehrere Funktionen, die die Aktivität des Wassers, die Ionenstärke, das Gleichgewicht des Grundwassers mit Gasphasen, Feststoffphasen und Komplexverbindungen, die Molbilanz von Alkalinität und den im Modell verwendeten Elementen, sowie die Ladungsbilanz des Grundwassers berücksichtigen. Durch den Newton-Raphson-Algorithmus wird ein nichtlineares Gleichungssystem dieser einzelnen Funktionen iterativ und näherungsweise gelöst. Nach jedem Iterationsschritt werden die Residuen der einzelnen Funktionen aufsummiert und mit einem vorgegebenem Toleranzkriterium verglichen. Dieses Vorgehen wird solange wiederholt bis die Residuen unterhalb der Toleranzgrenze sind, womit die thermodynamische Gleichgewichtsmodellierung abgeschlossen wird. Die Reaktionskinetik wird im Modell mit dem Runge-Kutta-Verfahren für gewöhnliche Differentialgleichungen umgesetzt. Dabei werden die Iterationsschritte wie bei der thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung mit Toleranzschritten verglichen. Das Ergebnis der zeitabhängigen Umsetzung der Reaktionskinetik ist eine Änderung der Molbilanz der im Modell verwendeten Spezies. Durch diese Änderung wird die Reaktionskinetik mit der thermodynamischen Gleichgewichtsmodellierung kombiniert. Nach diesem Schritt erfolgt die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts.

Eine Grundlage der Modellierung ist der thermodynamische Datensatz. Der Datensatz enthält die im Modell darstellbaren Elemente mit ihren Spezies (aq, s, g), thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten von Komplexen, Feststoffphasen und dem Massenwirkungsgesetz von chemischen Reaktionsgleichungen. Bei sämtlichen Modellierungen in dieser Arbeit wird als thermodynamischer Datensatz wateq4f.dat (Ball und Nordstrom 1999) verwendet.

5.1.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes werden reversible chemische Gleichgewichtsreaktionen beschrieben. Eine allgemeine chemische Reaktionsgleichung setzt sich aus Produkten und Edukten sowie deren stöchiometrischen Koeffizienten zusammen. Bei einer reversiblen chemischen Gleichgewichtsreaktion stehen die Aktivitäten der Produkte und Edukte bei Gleichgewichtsbedingungen in einem konstanten Verhältnis zueinander, das die thermodynamische Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes ausdrückt (Gl. 5.1-1).

$$K = \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b} \quad \text{Gl. 5.1-1}$$

K	=	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante [-]
a, b	=	stöchiometrischer Koeffizient [-]
c, d	=	stöchiometrischer Koeffizient [-]
A, B	=	Reaktionsedukt [mol/l]
C, D	=	Reaktionsprodukt [mol/l]

Das Massenwirkungsgesetz ist allgemeingültig für sämtliche reversible chemische Reaktionen. Folglich treten thermodynamische Gleichgewichte bei Redoxreaktionen, Komplex-Assoziationen und -Dissoziationen, Fällungs- und Lösungsreaktionen, Gas-Wasser-Wechselwirkungen und Säure-Base-Reaktionen auf. Die Gleichgewichtskonstanten können durch thermodynamische, stoffspezifische Werte beschrieben werden und hängen von systemabhängigen Parametern wie Temperatur und Druck ab. In der Modellierung werden sämtliche Prozesse bei einer Temperatur von 10 °C betrachtet. Der verwendete Druck für die thermodynamischen Gleichgewichte beträgt ungefähr 10^5 Pa und wird lediglich für Gasphasen entsprechend der Tiefe im Grundwasserleiter angepasst.

Mit dem Sättigungsindex kann festgestellt werden, ob eine Feststoffphase sich mit dem Grundwasser im Gleichgewicht befindet oder das Grundwasser in Bezug zu dieser Feststoffphase über- oder untersättigt ist. Damit kann berechnet werden, ob sich im Grundwasser eine Fällungs- oder Lösungsreaktionen abläuft. Die thermodynamische Gleichgewichts-

konstante der Lösungs- und Fällungsreaktion einer Feststoffphase AB wird durch das Massenwirkungsgesetz definiert (Gl. 5.1-2).

$$K = \frac{\{A\} \cdot \{B\}}{\{AB\}} \quad \text{Gl. 5.1-2}$$

Da die Aktivität der Feststoffphase AB, die sich im Gleichgewicht mit dem Grundwasser befindet, mit 1 als konstant angenommen wird, ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz das Löslichkeitsprodukt (Gl. 5.1-3):

$$L = \{A\} \cdot \{B\} \quad \text{Gl. 5.1-3}$$

$$L = \text{Löslichkeitsprodukt } [\text{mol}^x/\text{l}^x]$$

Entsprechend kann das Ionenaktivitätsprodukt für das Grundwasser formuliert werden (Gl. 5.1-4).

$$IAP = \{A\} \cdot \{B\} \quad \text{Gl. 5.1-4}$$

$$IAP = \text{Ionenaktivitätsprodukt } [\text{mol}^x/\text{l}^x]$$

Aus dem Löslichkeitsprodukt und dem Ionenaktivitätsprodukt kann der Sättigungsindex für eine Feststoffphase berechnet werden (Gl. 5.1-5).

$$SI = \log_{10} \left(\frac{IAP}{L} \right) \quad \text{Gl. 5.1-5}$$

$$SI = \text{Sättigungsindex } [-]$$

Der Sättigungsindex zeigt an, ob eine Mineralphase aus dem Grundwasser ausfällt oder ob eine Mineralphase sich im Grundwasser löst. Wenn das Ionenaktivitätsprodukt kleiner als

das Löslichkeitsprodukt der chemischen Reaktion ist, geht die Mineralphase in Lösung ($SI < 0$), da die wässrige Phase für diese Mineralphase untersättigt ist. Wenn das Ionenaktivitätsprodukt der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante entspricht, befinden sich beide Phasen im Gleichgewicht ($SI = 0$). Wenn das Ionenaktivitätsprodukt größer als die thermodynamische Gleichgewichtskonstante ist, bildet sich die Mineralphase. Das Grundwasser ist für diese Mineralphase übersättigt.

5.1.2 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik beschreibt den zeitlichen Verlauf der Konzentration eines Reaktionsprodukts oder Reaktionsprodukts einer chemischen Reaktion. Viele reversible chemische Reaktionen besitzen eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit, so dass diese in einem Grundwasserleiter häufig durch ein thermodynamisches Gleichgewicht beschrieben werden. Irreversible chemische Reaktionen, wie der Umsatz von organischer Substanz, können jedoch nicht durch thermodynamische Gleichgewichte beschrieben werden und müssen durch eine Reaktionskinetik formuliert werden. Bei irreversiblen Reaktionen, die durch Mikroorganismen katalysiert werden, wie der Umsatz von organischer Substanz, wird die weiterentwickelte Monod-Kinetik verwendet (Mayer et al. 2001, Barry et al. 2002, Thullner et al. 2007; Gl. 5.1-6).

$$R = \kappa \cdot X \cdot \left(\prod_i \frac{c_i}{K_{m,i} + c_i} \right) \cdot \left(\prod_j \frac{I_j}{I_j + c_j} \right) \quad \text{Gl. 5.1-6}$$

R	=	Umsatzrate [mol/(l s)]
κ	=	Maximale Umsatzrate [mol/(l s)]
X	=	Konzentration der Biomasse [mol/l]
c_i	=	Spezies-Konzentration i [mol/l]
$K_{m,i}$	=	Halbsättigungskonstante bei 50% der Umsatzrate für Spezies i [mol/l]
I_j	=	Inhibitionskonstante für Spezies j [mol/l]
c_j	=	Spezies-Konzentration j [mol/l]

Mit der Monod-Kinetik wird der Umsatz von organischer Substanz in Abhängigkeit einer Spezies-Konzentration i berechnet. Mit einer maximalen Umsatzrate liegt eine Höchstgrenze für die Umsatzrate vor. Die Halbsättigungskonstante beschreibt den konzentrations-

abhängigen Anstieg der Umsatzrate. Die Halbsättigungskonstante entspricht der Hälfte der maximalen Umsatzrate, wenn die Halbsättigungskonstante gleich der Spezies-Konzentration i ist. Für jede in der Monod-Kinetik verwendeten Spezies wird eine spezifische Halbsättigungskonstante benötigt. Die Inhibitionsfunktion berücksichtigt Spezies, die hemmend auf die Umsatzrate wirken. Mikroorganismen bestimmen den Reaktionsverlauf der Monod-Kinetik, so dass die Umsatzrate von der Häufigkeit dieser Mikroorganismen abhängt. Diese Abhängigkeit wird durch den Parameter X beschrieben, der die Anzahl der Mikroorganismen über die Konzentration der Biomasse beschreibt und deren Einfluss auf die Umsatzrate berücksichtigt. Häufig wird eine zusätzliche Funktion verwendet, um eine Absterbe- und Wachstumsphase von Mikroorganismen in die Monod-Kinetik einfließen zu lassen. In diesem Modell werden bei der Umsetzung der Monod-Kinetik die Biomasse und die Inhibition nicht verwendet. Die Monod-Kinetik beschreibt den Umsatz von sedimentär gebundenem organischem Material in Gegenwart von Elektronenakzeptoren.

5.2 Geohydraulische Modellierung

Die geohydraulische Modellierung setzt sich aus der Modellierung der Grundwasserströmung und des nichtreaktiven Stofftransports zusammen. Die Prozesse der geohydraulischen Modellierung werden in diesem Modell unter der Annahme eines homogenen und inkompressiblen Grundwassers betrachtet, welches eine konstante Dichte und Viskosität besitzt.

Die **Grundwasserströmung** beschreibt die Bewegung des Grundwassers im Grundwasserleiter. Die daraus resultierende Abstandsgeschwindigkeit wird zur Berechnung der Advektion und Dispersion benötigt. Die Berechnung der Grundwasserströmung erfolgt durch Einbeziehung von Standrohrspiegelhöhen, der Massenerhaltung des Grundwassers und der Darcy-Gleichung.

Der **nichtreaktive Stofftransport** beschreibt den Transport von sämtlichen im Grundwasser gelösten Spezies im Grundwasserleiter. Eine mögliche Reaktion der Spezies untereinander oder mit Feststoffphasen wird nicht betrachtet. Der nichtreaktive Stofftransport setzt sich durch die drei Prozesse Advektion, Dispersion und Diffusion zusammen. Die Advektion beschreibt den Transport von gelösten Spezies durch die Grundwasserströmung. Die

Dispersion beschreibt wie sich Spezies fortlaufend entlang der Grundwasserströmung auf ihrem advektiven Transportweg durch die Poren des Grundwasserleiters und den daraus resultierenden verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten, sowie verschiedenen Längen der Fließwege abgelenkt werden. Bei der Diffusion erfolgt die Mischung von Spezies anhand der Brown'schen Molekularbewegung und ist unabhängig von der Grundwasserströmung (Rausch et al. 2005). Diese drei Prozesse unterscheiden sich stark in ihrer räumlichen Ausprägung, so dass die räumliche Diskretisierung des Modells zur Beschreibung dieser Prozesse wichtig ist. Gleichzeitig treten durch die numerische Lösung der dazugehörigen partiellen Differenzialgleichungen Fehler auf, die als numerische Dispersion und numerische Oszillation bezeichnet werden.

Die **Umsetzung der geohydraulischen Modellierung** bei PHREEQC und PHAST unterscheidet sich deutlich im geohydraulischen Umfang und der dargestellten räumlichen Dimension. Für die räumliche Diskretisierung wird die Finite-Differenzen-Methode in den Programmen PHREEQC und PHAST verwendet, die das Modellgebiet durch ein Rechteckgitter beschreibt. PHREEQC verwendet eine 1D-Stromröhre, wobei die Grundwasserströmung nicht modelliert wird, sondern lediglich die Abstandsgeschwindigkeit aus Benutzereingaben zur Zelllänge und zum Zeitschritt berechnet wird. PHAST hingegen verwendet ein 3D-Grundwasserströmungsmodell, welches auf dem Programm HST3D basiert (Kipp 1997, Parkhurst et al. 2010). Das Grundwasserströmungsmodell wird dabei mit dem Konzept des nichtreaktiven Stofftransports kombiniert. Bei PHAST erfolgt zuerst die Modellierung der Grundwasserströmung und nachfolgend wird die Modellierung des nichtreaktiven Stofftransports für sämtliche verwendete Spezies durchgeführt. Dabei wird entsprechend der Grundwasserströmungsgleichung aus den Standrohrspiegelhöhen die Abstandsgeschwindigkeit berechnet. Im nichtreaktiven Stofftransport wird die Abstandsgeschwindigkeit verwendet, um die Advektion und Dispersion zu berechnen. Danach erfolgt die Berechnung der Speziesverteilung der Grundwasserbeschaffenheit im Gleichgewicht mit dem Feststoffgerüst.

5.2.1 Grundwasserströmung

Die Berechnung der Grundwasserströmung baut auf der Darcy-Gleichung und der Massenbilanzgleichung auf. Dabei werden verschiedene Abstandsgeschwindigkeiten im Modell berechnet, die zur Lösung des Stofftransports verwendet werden (Konikow 2011).

Die Darcy-Gleichung beschreibt einen Volumenfluss des Grundwassers durch einen Grundwasserleiter (Gl. 5.2-1):

$$Q = -K \cdot i \cdot A \quad \text{Gl. 5.2-1}$$

Q	=	Volumenfluss [m³/s]
K	=	Hydraulische Durchlässigkeit [m/s]
i	=	Hydraulischer Gradient [-]
A	=	Fläche, senkrecht zur Fließrichtung [m²]

Der Durchfluss durch eine Querschnittsfläche hängt von der hydraulischen Durchlässigkeit und dem hydraulischen Gradient ab. Mit der hydraulischen Durchlässigkeit wird die Wasserwegsamkeit des Grundwasserleiters beschrieben, die sich deutlich durch die Korngröße unterscheiden kann. Der hydraulische Gradient gibt die Differenz von Standrohrspiegelhöhen auf einer Fließstrecke an. Die Standrohrspiegelhöhen setzen sich in einem Grundwasserleiter aus einer potentiellen Energie, einer Druckenergie beziehungsweise Druckhöhe und einer vernachlässigbaren kinetischen Energie zusammen (Bear und Cheng 2010).

Die Grundwasserströmungsgleichung kombiniert die Massenerhaltung für das Grundwasser mit der Darcy-Gleichung (Bear und Cheng 2010; Gl. 5.2-2). Für die gesättigte Zone kann die Grundwasserströmung in Abhängigkeit der messbaren Standrohrspiegelhöhe berechnet werden (Barry et al. 2002, Parkhurst et al. 2010):

$$S_s \frac{\partial h}{\partial t} = \nabla(K \cdot \nabla h) + q \quad \text{Gl. 5.2-2}$$

S_s	=	Spezifische Speicherkoeffizient [1/m]
h	=	Standrohrspiegelhöhe [m]
t	=	Zeit [s]
K	=	Tensor der hydraulischen Durchlässigkeit [m/s]
q	=	Fließratenintensität einer Quelle/Senke [m³/(s m³)]

Der spezifische Speicherkoeffizient gibt das freigesetzte oder aufgenommene Wasservolumen für ein bestimmtes Teilvolumen des porösen Mediums in Abhängigkeit der Standrohrspiegelhöhe unter Berücksichtigung der Massenbilanz des Grundwassers an (Bear und Cheng 2010). Als weitere Einflussrate wird zusätzlich die Intensität einer Quelle oder Senke

für die wässrige Phase berücksichtigt, die auf das Wasservolumen eines bestimmten Teilvolumens des porösen Mediums wirkt. Der Einfluss von Randbedingungen auf die Grundwasserströmung und ihre Umsetzung durch partielle Differenzialgleichungen werden in dem Handbuch von PHAST (Parkhurst et al. 2010) und HST3D (Kipp 1987, Kipp 1997) beschrieben.

Durch die Grundwasserströmungsgleichung wird aus dem Gradient der Standrohrspiegelhöhe ein spezifisches Grundwasserströmungsfeld ermittelt, welches die Abstandsgeschwindigkeit (Gl. 5.2-3) für das Grundwassermodell berechnen lässt (Parkhurst et al. 2010).

$$v = -\frac{1}{\varepsilon} K \cdot \nabla h \quad \text{Gl. 5.2-3}$$

v	=	Abstandsgeschwindigkeit [m/s]
ε	=	Effektive Porosität [-]

Durch die Abstandsgeschwindigkeit kann die Advektion und Dispersion des nichtreaktiven Stofftransports berechnet werden.

5.2.2 Nichtreaktiver Stofftransport

Der nichtreaktive Stofftransport wird durch die Prozesse Advektion, Dispersion und Diffusion beschrieben und baut auf einem Grundwasserströmungsmodell auf.

Die **Advektion** oder der advective Transport (Gl. 5.2-4) beschreibt die Bewegung von Massenströmen im Grundwasser gelöster Spezies durch die Abstandsgeschwindigkeit entlang der 3D-Grundwasserströmung (Rausch et al. 2005, Konikow 2011).

$$j_{adv} = v \cdot \nabla c \quad \text{Gl. 5.2-4}$$

j_{adv}	=	advektiver Massenstrom [mol/(s m ²)]
c	=	Spezies-Konzentration [mol/l]

Durch die Advektion ändert sich der räumliche Bezug der gelösten Spezies entsprechend der Abstandsgeschwindigkeit des Grundwasserströmungsmodells.

Die **Diffusion** wird durch das zweite Ficksche Gesetz allgemein formuliert und beschreibt den Stofftransport anhand des Konzentrationsunterschieds einer Spezies durch molekulare Stoffbewegung im Raum und der Zeit (Gl. 5.2-5).

$$j_{diff} = -D_e \cdot \nabla c \quad \text{Gl. 5.2-5}$$

$$\begin{aligned} j_{diff} &= \text{diffusiver Massenstrom [mol/(s m}^2\text{)]} \\ D_e &= \text{Tensor für den effektiven molekularen Diffusions-Koeffizient [m}^2\text{/s]} \end{aligned}$$

Molekulare Diffusion wirkt unabhängig von der Grundwasserströmung (Rausch et al. 2005). Dabei flacht der Konzentrationsgradient ab oder glättet sich, da der Transport von Spezies von hoher Konzentration zu niedriger Konzentration erfolgt. Der diffusive Transport dominiert bei Grundwasserleitern mit sehr geringer Durchlässigkeit, wie z.B. bei Tongestein. Für Spezies in einem porösen Grundwasserleiter kann der Transport durch molekulare Diffusion ($D_e = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) mit 0,18 m/a angenommen werden (Rausch et al. 2005).

Dispersion beschreibt die Änderung der Spezies-Konzentration durch den advektiven Stofftransport im Grundwasser, die durch unterschiedliche Fließwege und Abstandsgeschwindigkeiten im Porengerüst des Grundwasserleiters auftreten. Der dispersive Transport ist ein unstetiger, irreversibler Prozess bei dem sich eine Stoffmasse fortlaufend mit dem strömenden Grundwasser mischt (Bear und Cheng 2010). Der dispersive Transport wird durch die Heterogenität der hydraulischen Durchlässigkeit, die Porosität des Grundwasserleiters und die Grundwasserströmung beeinflusst (Konikow 2011). Der dispersive Transport oder Massenstrom kann im Mikroporenbereich durch die Advektion beschrieben werden. Bei einer größeren Skalierung ist dies nicht möglich, weswegen auf eine Vereinfachung durch den dispersiven 3D-Transport zurückgegriffen wird (Gl. 5.2-6).

$$j_{disp} = D_{ij} \cdot \nabla c \quad \text{Gl. 5.2-6}$$

$$\begin{aligned} j_{disp} &= \text{dispersiver Massenstrom [mol/(s m}^2\text{)]} \\ D_{ij} &= \text{Tensor für den Dispersions-Koeffizient [m}^2\text{/s]} \end{aligned}$$

Der Dispersionskoeffizient wird aufgeteilt in eine longitudinale, horizontale transversale und vertikale transversale Dispersion. Für die longitudinale Dispersion wird eine Größen-

ordnung von 10 % der verwendeten Modellgröße vorgeschlagen (Gelhar et al. 1992). Als Größenordnung für die horizontale transversale Dispersion wird 1 % und für die vertikale transversale Dispersion 0,1 % der verwendeten Modellgröße vorgeschlagen (Gelhar et al. 1992).

Bei Stofftransportgleichungen werden Dispersion und Diffusion miteinander kombiniert und hydrodynamische Dispersion bezeichnet. (Bear und Cheng 2010, Parkhurst et al. 2010). Für einen isotropen Grundwasserleiter setzt sich der Tensor des hydrodynamischen Dispersions-Koeffizient aus der longitudinalen und transversalen Dispersivität zusammen (Parkhurst et al. 2010; Gl. 5.2-7):

$$D_{ij} = (\alpha_L - \alpha_T) \cdot \frac{v_i v_j}{|v|} + \alpha_T |v| \delta_{ij} + D_e \delta_{ij} \quad \text{Gl. 5.2-7}$$

D_{ij}	=	Tensor für den hydrodynamischen Dispersions-Koeffizient [m^2/s]
α_L	=	Longitudinale Dispersivität [m]
α_T	=	Transversale Dispersivität [m]
v_i	=	Abstandsgeschwindigkeit in i-Richtung [m/s]
v_j	=	Abstandsgeschwindigkeit in j-Richtung [m/s]
δ_{ij}	=	Kronecker-Delta

In einem Grundwasserleiter kann sich die horizontale transversale Dispersion von der vertikalen transversalen Dispersion unterscheiden (Gelhar et al. 1992). In PHAST wird der Tensor für den hydrodynamischen Dispersions-Koeffizienten für den anisotropen Fall folgendermaßen umformuliert (Parkhurst et al. 2010; Gl. 5.2-8, Gl. 5.2-9, Gl. 5.2-10, Gl. 5.2-11, Gl. 5.2-12, Gl. 5.2-13):

$$D_{xx} = \alpha_L \frac{v_x^2}{|v|} + \alpha_{T_h} \frac{v_y^2}{|v|} + \alpha_{T_v} \frac{v_z^2}{|v|} + D_M \quad \text{Gl. 5.2-8}$$

$$D_{yy} = \alpha_L \frac{v_y^2}{|v|} + \alpha_{T_h} \frac{v_x^2}{|v|} + \alpha_{T_v} \frac{v_z^2}{|v|} + D_M \quad \text{Gl. 5.2-9}$$

$$D_{zz} = \alpha_L \frac{v_z^2}{|v|} + \alpha_{T_h} \frac{v_x^2}{|v|} + \alpha_{T_v} \frac{v_y^2}{|v|} + D_M \quad \text{Gl. 5.2-10}$$

$$D_{xy} = D_{yx} = (\alpha_L - \alpha_{T_h}) \frac{v_x v_y}{|v|} \quad \text{Gl. 5.2-11}$$

$$D_{xz} = D_{zx} = (\alpha_L - \alpha_{T_v}) \frac{v_x v_z}{|v|} \quad \text{Gl. 5.2-12}$$

$$D_{yz} = D_{zy} = (\alpha_L - \alpha_{T_v}) \frac{v_y v_z}{|v|} \quad \text{Gl. 5.2-13}$$

α_{T_H}	=	Horizontale transversale Dispersivität [m]
α_{T_v}	=	Vertikale transversale Dispersivität [m]
v_x	=	Abstandsgeschwindigkeit in x-Richtung [m/s]
v_y	=	Abstandsgeschwindigkeit in y-Richtung [m/s]
v_z	=	Abstandsgeschwindigkeit in z-Richtung [m/s]

Die Anwendung des dispersiven Transports beschreibt den Stofftransport als Funktion des Konzentrationsgradienten und nicht durch eine unbekannte Variabilität der Abstandsgeschwindigkeit des advektiven Transports (Konikow 2011). Die derzeitige verwendete Differenzialgleichung beschreibt somit einen Prozess, der in dieser Art nicht in einem Grundwasserleiter abläuft. Zur mathematischen Umsetzung des dispersiven Transports liegen weitere Unklarheiten vor, wobei die derzeitigen Differenzialgleichungen häufig ausreichend gut funktionieren (Konikow 2011).

Eine weitere Fehlermöglichkeit ist die **numerische Dispersion** und **numerische Oszillation**, die durch die numerische Lösung der Transportgleichung auftritt (Bear und Cheng 2010). Dabei beeinflusst sowohl die räumliche und zeitliche Diskretisierung, als auch die Art der Interpolation die numerischen Abweichungen (Merkel et al. 2008). Das Auftreten der numerischen Dispersion und numerischen Oszillation unterscheidet sich in den verschiedenen iterativen Gleichungslöser über den Programmen PHREEQC und PHAST.

In PHREEQC wird für den 1D-Transport die numerische Dispersion durch eine Beziehung zwischen räumlicher und zeitlicher Diskretisierung minimiert (Parkhurst und Appelo 1999) wie in Gl. 5.2-14 dargestellt ist:

$$(\Delta t)_A = \frac{\Delta x}{v} \quad \text{Gl. 5.2-14}$$

Δx	=	Zelllänge [m]
$(\Delta t)_A$	=	Zeitschritt des advektiven Transports [s]
v	=	Abstandsgeschwindigkeit [m/s]

Die numerische Instabilität (Oszillation) bei der Berechnung für den dispersiven und diffusiven 1D-Transport wird mit der Von Neumann-Bedingung beseitigt (Parkhurst und Appelo 1999) und ist in Gl. 5.2-15 dargestellt:

$$(\Delta t)_D \leq \frac{(\Delta x)^2}{3D_L} \quad \text{Gl. 5.2-15}$$

Δt_D = Zeitschritt für den dispersiven Transport [a]
 D_L = Tensor für den longitudinalen Dispersions-Koeffizient [m^2/s]

Bei einer feineren räumlichen Diskretisierung wird die numerische Dispersion reduziert. Zusätzlich nimmt die numerische Dispersion durch hydrogeochemische Reaktionen ab, da durch Lösungs- und Fällungsreaktionen die Änderung der Spezies-Konzentration zwischen mehreren Modellzellen geschärft wird (Parkhurst und Appelo 1999). Die Stofffront bezeichnet den Gradienten einer Spezies-Konzentration zwischen benachbarten Modellzellen, der durch die numerische Dispersion abnehmen kann. Allerdings erfordert eine feinere Diskretisierung einen erheblichen Mehraufwand an Speicherkapazität und Rechenzeit.

In PHAST können zur Berechnung des Stofftransports zwei Gleichungslöser, sowie verschiedene Wichtungen für diese Gleichungslöser gewählt werden, die sich unterschiedlich auf die numerische Dispersion und Oszillation auswirken. Entsprechend der vorgegebenen Programmeinstellung wird für den räumlichen iterativen Gleichungslöser die „upstream-in-space“-Wichtung und für den zeitlichen iterativen Gleichungslöser die „backward-in-time“-Wichtung verwendet. Die Wichtung wird bei der Lösung der partiellen Differenzialgleichung für Strömungs- und nichtreaktiven Stofftransport verwendet.

Bei der numerischen Dispersion nimmt der Konzentrationsgradient einer Spezies durch den nichtreaktiven Transport ab. In einem von Advektion beherrschten Transportsystem wird eine scharfe Front einer beliebigen Spezies-Konzentration durch die Dispersion „verschmiert“ und die numerische Dispersion verstärkt diesen Prozess (Bear und Cheng 2010). Eine Stofffront wird durch den nichtreaktiven Stofftransport auf Grund der numerischen Dispersion falsch dargestellt, was zu einem frühzeitigeren Auftreten der Stofffront in einzelnen Zellen führt. Bei der numerischen Oszillation fängt die Spezies-Konzentration in

der Nähe einer Stofffront zu schwingen an, so dass die numerische Lösung die tatsächliche Konzentration über- oder unterschreitet (Bear und Cheng 2010).

Numerische Dispersion tritt bei PHAST bei dem verwendeten iterativen Gleichungslöser mit „upstream-in-space“-Wichtung und „backward-in-time“-Wichtung auf, wobei numerische Oszillation verhindert wird (Parkhurst et al. 2010). Die numerische Dispersion kann sowohl für die räumliche Diskretisierung (Gl. 5.2-16),

$$\alpha_{ns} = \frac{\Delta x}{2} \quad \text{Gl. 5.2-16}$$

α_{ns} = Numerische Dispersivität der räumlichen Diskretisierung [m]

als auch für die zeitlichen Diskretisierung berechnet werden (Gl. 5.2-17).

$$\alpha_{nt} = \frac{v_x \Delta t}{2} \quad \text{Gl. 5.2-17}$$

α_{nt} = Numerische Dispersivität der zeitlichen Diskretisierung [m]

v_x = Fließgeschwindigkeit in x-Richtung [m/s]

Δt = Zeitschritt [s]

Dabei werden die Gleichungen zur Berechnung der numerischen Dispersion aus der Analyse von 1D-Strömung und 1D-Transport abgeleitet und können für das PHAST-Modell angewandt werden (Parkhurst et al. 2010). Dabei ist noch unklar, inwieweit sich die Ausweitung der Gleichungen auf den 3D-Raum bei der Berechnung der numerischen Dispersion sich auswirkt.

Für die Beurteilung des räumlichen Einflusses der numerischen Dispersion wird die Peclet-Zahl als Kriterium verwendet (Gl. 5.2-18).

$$Pe = \frac{\Delta x}{\alpha} \quad \text{Gl. 5.2-18}$$

Pe = Peclet-Zahl [-]

α = Verwendete Dispersivität im Modell [m]

Bei einer Peclet-Zahl kleiner 2 tritt in der Regel keine numerische Dispersion auf (Bear und Cheng 2010).

Die numerische Dispersion, die durch die zeitliche Diskretisierung auftritt, kann nach der Courant-Zahl beurteilt werden (Gl. 5.2-19).

$$Cr = \frac{v_x \Delta t}{\Delta x} \quad \text{Gl. 5.2-19}$$

$$Cr = \text{Courant-Zahl [-]}$$

Wenn die Courant-Zahl kleiner 1 ist, wird für eine 1D-Stromröhre keine numerische Dispersion auftreten (Rausch et al. 1998).

Die gesamte numerische Dispersion, die bei der nichtreaktiven Stofftransportmodellierung auftreten kann, wird durch die Addition von der räumlichen und zeitlichen Dispersivität (Gl. 5.2-16, Gl. 5.2-17) berechnet (Parkhurst et al. 2010). Dabei sollte die gesamte numerische Dispersion geringer als die physikalische Dispersivität sein (Parkhurst et al. 2010). Die numerische Oszillation kann über die Massenbilanz überprüft werden, da die berechnete Spezies-Konzentration in der Nähe einer Stofffront die tatsächliche Konzentration über- und unterschreitet. Bei dem Unterschreiten der tatsächlichen Konzentration kann PHAST negative Spezies-Konzentrationen berechnen, die programmintern mit dem Wert 0 gleichgesetzt werden. Dies führt zu Fehlern in der Massenbilanz der Spezies und kann vor allem an nichtreaktiven Spezies erkannt werden (Parkhurst et al. 2010).

Die verwendeten Gleichungen zur Untersuchung der numerischen Dispersion sind für die vereinfachte Anwendung von 1D-Stromröhren entwickelt und sind nur eingeschränkt auf komplexe 3D-Transportsimulationen anwendbar (Parkhurst et al. 2010). Die numerische Dispersion kann durch eine feinere zeitliche und räumlichere Diskretisierung verringert werden, wobei dadurch die Rechenzeit erheblich ansteigt (Parkhurst et al. 2010).

Als Grundlage für den nichtreaktiven Stofftransport wird ein Grundwasserströmungsmodell benötigt, um die Abstandsgeschwindigkeit der jeweiligen Zelle zu berechnen. Dabei setzt sich der nichtreaktive Stofftransport aus Advektion, Dispersion und Diffusion zusammen. Der Stofftransport beschreibt den physikalischen Prozess der Verteilung der im

Grundwasser gelösten Spezies-Konzentration durch die Grundwasserströmung in der Zeit und im Raum.

5.2.3 Reaktiver Stofftransport

Der reaktive Stofftransport beschreibt das hydrogeochemische und geohydraulische Verhalten von Spezies im Grundwasserleiter. Die Kombination des Stofftransports mit geochemischen und mikrobiologischen Reaktionen erhöht die Komplexität des Modells mit dem darin liegenden Verständnis der modellierten Prozesse (Konikow 2011). Aus diesem Grund wird die reaktive Stofftransportmodellierung von Spezies gesondert betrachtet. Viele verschiedene Prozesse, wie das thermodynamische Gleichgewicht, die Reaktionskinetik, die Grundwasserströmung und der nichtreaktive Stofftransport werden dabei zusammengefasst. Durch den reaktiven Stofftransport wird die räumliche und zeitliche Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit berechnet.

Der reaktive Stofftransport wird in **PHREEQC** mit den Methoden der hydrogeochemischen Modellierung (siehe Kapitel 5.1) und der sogenannten ARD-Gleichung (Advection-Reaction-Dispersion) für ein 1D-Modell benutzt (Gl. 5.2-20, Parkhurst und Appelo 1999).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad \text{Gl. 5.2-20}$$

c	=	Spezies-Konzentration im Wasser [mol/kg-Wasser]
v	=	Abstandsgeschwindigkeit [m/s]
D	=	Tensor für den hydrodynamischen Dispersions-Koeffizient [m ² /s]
q	=	Externe Quelle oder Senke [mol/kg-Wasser]

Die ARD-Gleichung kombiniert Advektion, chemische Reaktion und Dispersion miteinander. Die Programme PHREEQC und PHAST rechnen den reaktiven Stofftransport programmintern mit kg-Wasser anstatt Liter um Massenbilanzfehler in der Stofftransportgleichung zu vermeiden (Parkhurst et al. 2010).

Der hydrodynamischen Dispersions-Koeffizienten ($D = D_L + D_e$; siehe Kapitel 5.2.2) setzt sich aus dem longitudinalen Dispersions-Koeffizienten (D_L) und dem effektiven molekularen

Diffusions-Koeffizient (D_e) zusammen. Die ARD-Gleichung wird für im 3D-Raum (Gl. 5.2-21) folgendermaßen dargestellt (Rausch et al. 1998):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla j_{adv} + \nabla j_{disp} + \nabla j_{diff} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad \text{Gl. 5.2-21}$$

, die jedoch für die Anwendung im Programm PHAST erweitert wird (siehe Gl. 5.2-22).

Zur Berechnung der Advektion wird für die ARD-Gleichung die Abstandsgeschwindigkeit benötigt, die aus den Eingaben des PHREEQC-Modells der Zelllänge und dem Zeitschritt berechnet wird. Mit dem hydrodynamischen Dispersionskoeffizienten, welcher für sämtliche verwendeten Spezies quantitativ gleich ist, werden Dispersion und Diffusion beschrieben. Mit der hydrogeochemischen Modellierung wird die Spezies-Konzentration berechnet, die in der ARD-Gleichung verwendet wird. In der Spezies-Konzentration sind die thermodynamische Gleichgewichtseinstellung und die Reaktionskinetik bereits berücksichtigt.

Die Umsetzung des reaktiven Stofftransports erfolgt in PHREEQC in zwei Teilschritten. Zuerst erfolgt die Lösung des advektiven Transports und danach erfolgt die hydrogeochemische Modellierung mit Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte mit Reaktionskinetik. Im folgenden Teilschritt wird die Dispersion und Diffusion berechnet und abschließend erfolgt erneut der Teilschritt der hydrogeochemischen Modellierung.

In **PHAST** wird die reaktive 3D-Stofftransport-Gleichung verwendet (Gl. 5.2-22), die unter Einbeziehung der Reaktionskinetik das thermodynamische Gleichgewicht der Spezies-Verteilung im Grundwasser und der Stoffgehalte im Feststoffgerüst berücksichtigt (Parkhurst et al. 2010):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \rho_j) = \nabla \cdot \varepsilon D \nabla \rho_j - \nabla \cdot \varepsilon v \rho_j - \sum_{e=1}^{N_E} v_{j,e}^E \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \bar{\rho}_e) + \sum_{k=1}^{N_K} v_{j,k}^K \varepsilon \rho_k R_k + q \varepsilon \hat{\rho}_j \quad \text{Gl. 5.2-22}$$

Für: $j = 1, \dots, N_C$

ε	=	Effektive Porosität [-]
ρ	=	Dichte von Wasser [kg/m ³]
c_j	=	Gesamte Konzentration von Spezies j im Wasser [mol/kg-Wasser]
D	=	Tensor des Dispersions-Koeffizienten [m ² /s]
N_E	=	Anzahl der heterogenen Gleichgewichtsreaktionen
$v_{j,e}^E$	=	Stöchiometrischer Koeffizient von Spezies j in der heterogenen Gleichgewichtsreaktion e
\bar{c}_e	=	Konzentration des Mischmineralreaktanden e [mol/ kg-Wasser]
N_K	=	Anzahl der Kinetikreaktionen [m ³ /(s m ³)
$v_{j,e}^K$	=	Stöchiometrischer Koeffizient von Spezies j in der kinetischen Reaktion k
R_K	=	Umsatzrate der kinetischen Reaktion [mol/(kg-Wasser s)]
\hat{c}_j	=	Konzentration von gelöster Spezies k im Quellterms [mol/kg-Wasser]
N_C	=	Anzahl der chemischen Komponenten im System

Der reaktive Stofftransport setzt sich aus geohydraulischen und hydrogeochemischen Modellierung zusammen. Dabei wird eine allgemeine Form der reaktiven Stofftransportgleichung verwendet, bei der die effektive Porosität und die Dichte von Wasser integriert sind. Die Dichte von Wasser wird benötigt, da in PHAST die Masse jeder Spezies in das Verhältnis von 1 kg Wasser gesetzt wird, um Massenbilanzfehler zu vermeiden (Parkhurst et al. 2010). Der geohydraulische Teil der reaktiven Stofftransportgleichung umfasst die Advektion, den nichtreaktiven Stofftransport und die Stofffluss des Quellterms. Die hydrogeochemische Modellierung wird nicht explizit in der reaktiven Stofftransportgleichung (siehe z.B. Gl. 5.2-22) umgesetzt, sondern erfolgt in einer weiteren Rechenoperation des Programms und wird über die Verwendung der Spezies-Konzentration c_j berücksichtigt.

Mit dem Programm PHAST erfolgt die Modellierung der Grundwasserbeschaffenheit in drei Teilschritten. Zuerst erfolgt die Berechnung der Grundwasserströmung. Danach wird die Transportgleichung für jede verwendete Spezies(aq) gelöst und dann das thermodynamische Gleichgewicht und die Reaktionskinetik berechnet. Diese Abfolge der Teilschritte wiederholt sich bei jedem Modellierungsschritt erneut. Falls stationäre Bedingungen vorliegen, erfolgt die Berechnung der Grundwasserströmung im gesamten Modellablauf lediglich einmal.

Für eine nichtreaktive Transportsimulation kann die **numerische Dispersion und Oszillation** berechnet werden (Parkhurst et al. 2010). Trotzdem ist die Berechnung der numerischen Abweichung auf 1D-Modelle ausgelegt. Für eine reaktive 3D-Stofftransportmodellierung liegen keine Gleichungen zur Berechnung der numerischen Dispersion und

Oszillation vor, weswegen auf Gleichungen zurückgegriffen wird, die für den 1D-nichtreaktiven Stofftransport entwickelt wurden. Es wird angenommen, dass die Modellierung von chemischen Reaktionen der numerischen Dispersion entgegen wirkt, da durch die Fällungs- und Lösungsreaktionen die Konzentrationsgradienten von Spezies im Modell geschärft werden (Parkhurst und Appelo 1999). Möglicherweise wird für reaktive Spezies im Modell die numerische Dispersion durch die einzelnen Gleichungen (Gl. 5.2-16, Gl. 5.2-17) überschätzt. Im Programm PHREEQC wird die numerische Oszillation ausgeschaltet (siehe Gl. 5.2-15; Parkhurst und Appelo 1999) und in dem verwendeten PHAST-Modell tritt die numerische Oszillation mit dem verwendeten Gleichungslöser nicht auf (Parkhurst et al. 2010).

Die Modellierung des reaktiven Stofftransports ist ein wichtiges Werkzeug, um gekoppelte physikalische, chemische und biologische Prozesse zu analysieren (Steefel et al. 2005). Dabei werden durch die Verbindung von hydrogeochemischen Reaktionen und geohydraulischen Prozessen die komplexen im Grundwasserleiter ablaufenden Prozesse umfassend beschrieben. Durch den reaktiven Stofftransport wird die hydrogeochemische Modellierung der langzeitlichen Auswirkungen von Denitrifikation auf die Grundwasserbeschaffenheit ermöglicht.

6 Stoffflüsse im Modell

Ein Grundwasserleiter ist kein isoliertes System, sondern kann als ein Teil eines Umweltsystems betrachtet werden. Dabei wirken mehrere **Kompartimente** - Atmosphäre, Hydrosphäre, Pedosphäre, Geosphäre, Biosphäre und Anthroposphäre - zusammen und beeinflussen ablaufende Prozesse im Grundwasserleiter. Mögliche Einflussgrößen auf einen Grundwasserleiter sind z.B. aus der Atmosphäre der Stoffeintrag von atmosphärischen Depositionen und die Niederschlagsmenge, aus der Hydrosphäre die Grundwasserbeschaffenheit und die Grundwasserströmung, aus der Pedosphäre der Einfluss der Bodenluft auf die Beschaffenheit des Sickerwassers, aus der Geosphäre die hydraulische Durchlässigkeit und die Zusammensetzung der Feststoffphasen im Feststoffkörper, aus der Biosphäre die mikrobielle Katalyse von Redoxreaktionen und die Gehalte an sedimentär gebundenem organischen Material (SOM) und aus der Anthroposphäre der Eintrag von Düngemitteln und die Entnahme von Grundwasser. Ein Grundwasserleiter ist somit ein komplexes System bei dem viele unterschiedliche Einflüsse zusammenwirken. Dieses komplexe Zusammenwirken von realen Prozessen wird vereinfacht als reaktives Stofftransportmodell dargestellt.

Stoffflüsse verbinden die einzelnen Kompartimente im Grundwasserleiter und beschreiben, wie sich Stoffmassen im Raum und in der Zeit bewegen und hydrogeochemisch verhalten. Das Verhalten der Stoffflüsse in und zwischen den einzelnen Kompartimenten wird unter Betrachtung der hydrogeochemischen und geohydraulischen Grundlagen in einem reaktiven Stofftransportmodell durch die Programme PHREEQC und PHAST nachvollzogen.

Bei der Modellierung mit PHREEQC und PHAST ist die **Modellvorstellung** des Grundwasserraums identisch, wobei die jeweilige Umsetzung sich wegen der verschiedenen Programmstrukturen unterscheidet. Der Grundwasserleiter wird entsprechend der hydrogeochemischen Modellvorstellung in die Bereiche Stoffeintrag, Bodenzone, oxidierende Zone, reduzierende Zone und Förderbrunnen eingeteilt. Die geohydraulische Modellvorstellung umfasst die Grundwasserneubildung, sowie die Grundwasserströmung bis zum Förderbrunnen oder Vorfluter. Mit dem reaktiven Stofftransportmodell werden die Stoffflüsse der Kompartimente Atmosphäre, Pedosphäre, Geosphäre, Biosphäre und Anthroposphäre hydrogeochemisch und geohydraulisch berechnet.

Der Einfluss des **Stoffeintrags** setzt sich aus dem Düngemiteleintrag und der atmosphärischen Deposition zusammen. Dieser Stoffeintrag beschreibt mit der Infiltration des Niederschlags in die Bodenzone den Stofffluss für die spätere Grundwasserneubildung. Dabei wird eine zeitliche Änderung des Düngemiteleintrags berücksichtigt. Die Berücksichtigung der hydrogeochemischen Prozesse in der **Bodenzone** erfolgt in der Anpassung des CO_2 - und O_2 -Partialdrucks der Bodenluft und dem Einfluss der Kalkdüngung auf das Sickerwasser. Die ablaufenden Prozesse in der **oxidierenden Zone** des Grundwasserleiters beruhen auf den Reaktionen von vorhandenen Feststoffphasen Goethit, Calcit und SOM und deren Wechselwirkungen mit der Beschaffenheit des Grundwassers. Außerdem können sich die Feststoffphasen $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ und Siderit bilden und die Gasphasen N_2 , CO_2 und NH_3 aus dem Grundwasserleiter ausgasen. In der oxidierenden Zone findet die chemo-organotrophe Denitrifikation statt. Die **reduzierende Zone** baut auf den Feststoffphasen der oxidierenden Zone auf und erweitert die Feststoffphasen zusätzlich um Pyrit und Mackinawit. Demnach liegen als Feststoffphasen Goethit, Calcit, Pyrit und SOM vor, während sich $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$, Siderit und Mackinawit bilden und N_2 , CO_2 und NH_3 aus dem Grundwasserleiter ausgasen können. In der reduzierenden Zone finden die chemo-organotrophe und vor allem die chemo-lithotrophe Denitrifikation statt. Im **Förderbrunnen** mischen sich Wässer aus dem Grundwasserleiter mit unterschiedlichen Redoxbedingungen und verschiedener chemischer Beschaffenheit. Dadurch können sich die Feststoffphasen $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$, Calcit, Siderit und Mackinawit bilden. Für die Umsetzung der Stoffflüsse im Modell wird die **Grundwasserströmung** zum Transport der Stoffmassen benötigt. Neben den gewählten Parametern der hydraulischen Durchlässigkeit und Porosität, haben auch die räumlichen Ausmaße des Modellgebiets und die räumliche und zeitliche Diskretisierung einen Einfluss auf die Grundwasserströmung. Die Grundwasserströmung verbindet im Modell den Stoffeintrag mit der Bodenzone und beschreibt den Fließpfad des Grundwassers über die oxidierende Zone und reduzierende Zone bis zum Förderbrunnen.

In der reduzierenden Zone herrschen reduzierende Redoxbedingungen vor, die durch einen pE-Wert von unter 2 oder dem Redoxpotential von unter 120 mV beschrieben werden. Dadurch treten in der reduzierenden Zone die Eisen(II)-Feststoffphasen Pyrit, Mackinawit und Siderit auf. In der oxidierenden Zone herrschen höhere pE-Werte und Redoxbedingungen und diese Eisen(II)-Feststoffphasen liegen nicht vor. Diese beiden Zonen können

durch den Redoxsprung unterschieden werden, der in dieser Arbeit die Redoxreaktion von Fe(III) zu Fe(II) beschreibt.

Die im Modell verwendeten **chemischen Elementen** werden auf H, O, C, N, S, Fe, Ca, Cl und Na festgelegt. Durch die verwendeten Programme PHREEQC und PHAST (siehe Kapitel 5) werden aus diesen Elementen durch thermodynamische Gleichgewichtsreaktionen und Reaktionskinetik auf Basis der thermodynamischen Datenbank wateq4f.dat (Ball und Nordstrom 1991) die im Grundwasser gelösten Spezies und deren Komplexverbindungen, die Gasphasen im Modell und die Feststoffphasen im Feststoffgerüst berechnet. Weitere in einem realen Grundwasserleiter vorkommende Elemente wie K und Mg werden aus Gründen der Übersichtlichkeit und Vereinfachung durch die Elemente Na und Ca ersetzt, da sie sich geochemisch sehr ähnlich wie diese Elemente verhalten und häufig in wesentlich geringeren Konzentrationen in einem realen Grundwasserleiter auftreten. Weiterhin wird das in geringen Konzentrationen im Grundwasserleiter auftretende Element Mn und daraus resultierende Komplexe, Feststoffphasen und Redoxreaktionen nicht berücksichtigt. Bisher liegt kein eindeutiger Nachweis für die Denitrifikation durch Mn vor (Schippers und Jørgensen 2002).

Das Modell umfasst zahlreiche hydrogeochemische Prozesse wie Redoxreaktionen (Kapitel 3 und Kapitel 4.1), das Kalk-Kohlesäure-Gleichgewicht (Kapitel 4.3), die Wechselwirkung zwischen Gasen und Grundwasser (Kapitel 4.4), Säure-Base-Reaktionen und die Bildung von verschiedenen Komplexen. Die für das Verständnis der chemo-organotrophen und chemo-lithotropen Denitrifikation wesentliche hydrogeochemische Reaktionen stehen durch **komplexe Wechselwirkungen** miteinander in Verbindung (Abb. 6-1). Dabei hat SOM wesentlichen Einfluss auf sämtliche im Grundwasserleiter ablaufende Redoxreaktionen, wie Sauerstoff-Reduktion, Denitrifikation, Eisen(III)-Reduktion, Sulfat-Reduktion, Methan-Bildung und N₂-Fixierung. Durch Pyrit läuft vor allem die chemo-lithotrophe Denitrifikation ab und es wird gelöstes Eisen freigesetzt, welches mit dem aus der Sulfat-Reduktion stammendem Sulfid die Feststoffphase Mackinawit bildet. Durch Mackinawit läuft wiederum die chemo-lithotrophe Denitrifikation ab. Im Grundwasser gelöstes Fe²⁺(aq) kann Sauerstoff und Nitrat reduzieren, wobei sich Fe(OH)_{3(a)} bilden kann, was im Bereich des Förderbrunnens zur Brunnenverockerung führt. Das gebildete Fe(OH)_{3(a)} wandelt sich langsam in Goethit um. Dieser Prozess wird im Modell nicht berücksichtigt, um die Fe(OH)_{3(a)}-Fällung und die Goethit-Lösung quantitativ trennen zu können. Die Lösungsreaktion von Goethit ist neben der

Pyrit-Lösung eine weitere Quelle für gelöstes Eisen im Grundwasserleiter. Bei fast jeder dieser Reaktionen werden H^+ - oder OH^- -Ionen freigesetzt, die das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ändern und somit zu einer Fällung oder Lösung von Calcit führen. Wesentliche Auswirkungen des Düngemiteleintrags auf die Grundwasserbeschaffenheit sind verstärkt ablaufende Redoxreaktionen von SOM und durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation verursachte Beschleunigung des Eisen-Kreislaufs im Grundwasserleiter. Diese komplexen hydrogeo-chemischen Zusammenhänge gliedern sich auf einzelne Teilbereiche im Modell auf und werden in ihrer räumlichen und zeitlichen Ausprägung untersucht, um die Denitrifikation und ihren Einfluss auf die Grundwasserbeschaffenheit zu verstehen.

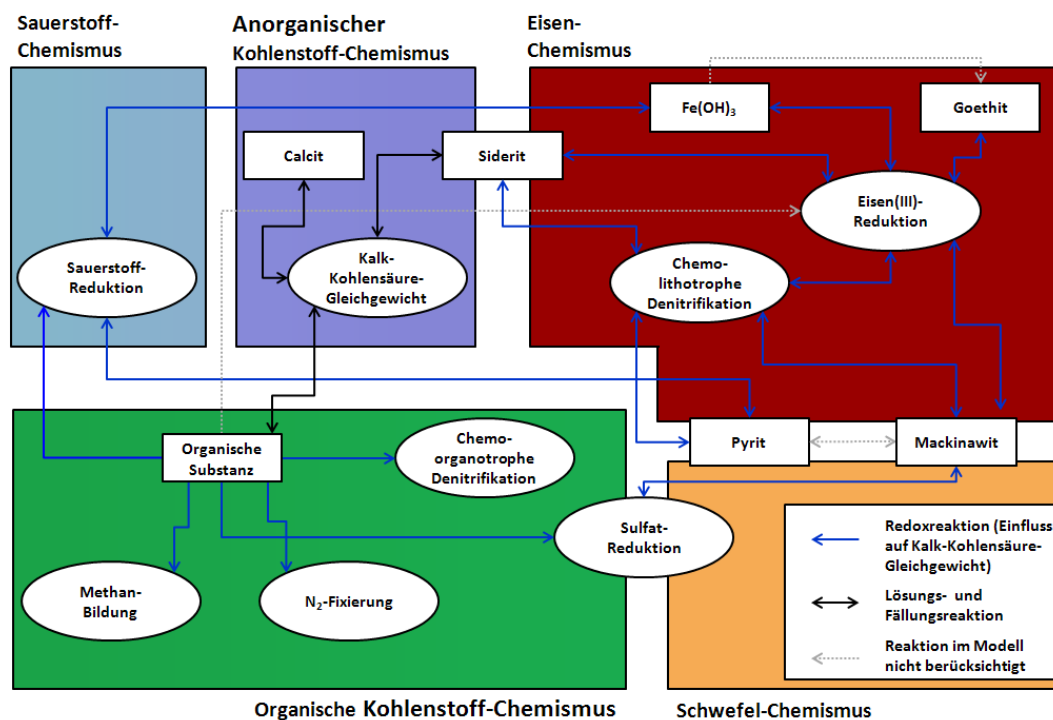


Abb. 6-1: Schema des Zusammenwirkens von hydrogeochemischen Prozessen im Modell

6.1 Stoffeintrag

Der Stoffeintrag in den Grundwasserleiter im Modell setzt sich aus **Düngemittel** und **atmosphärischen Depositionen** zusammen. Dabei ändert sich die Menge des jährlich eingebrachten Düngemittels über den betrachteten Modellzeitraum. Der Modellzeitraum erstreckt sich von dem Modelljahr 1900 bis zum Modelljahr 2068. Hingegen bleiben die

chemische Zusammensetzung der Düngemittel und der atmosphärischen Depositionen, sowie die Menge des Stoffeintrags von atmosphärischen Depositionen über den gesamten Modellzeitraum konstant. Im PHREEQC-Modell setzt sich der Düngemiteleintrag aus mehreren Stoffen zusammen (Tabelle 6-1).

Tabelle 6-1: PHREEQC-Eingabe zur Simulation des Düngemiteleintrags (van Berk und Hansen 2006, Seebode 2009, Kübeck 2010, sowie Hansen et al. 2013)

REACTION 1	Düngemittelzusammensetzung		
	NO3-	0.2	
	NH4+	0.8	
	SO4-2	0.4	
	Ca	0.1	
	NaCl	1.0	
	CaSO4	0.1	
	Fzzx	0.001	#optionaler Tracer
X mmoles in 1 step			

Die für die Modellierung verwendeten Verhältnisse des Eintrags von Nitrat, Ammonium, Sulfat, Calcium, Natrium und Chlorid aus Düngemitteln basiert auf den Arbeiten von Kübeck 2010 und Hansen et al. 2013 in einem landwirtschaftlich genutzten Wassereinzugsgebiet. Der **Düngemittelzusammensetzung** liegen mehrere Grundwasseranalysen von oberflächennah verfilterten Grundwassermessstellen unter landwirtschaftlicher Flächennutzung zu Grunde. Mit der Spezies Fzzx wird in der PHREEQC-Modellierung ein virtueller, nicht-reaktiver, ladungsneutraler Tracer verwendet, der den Stoffeintrag und den Stofftransport in den 1D-Stromröhren überprüft.

Die **Menge des Düngemiteleintrags** im Modell ist variabel und ändert sich über den Modellzeitraum. Der Düngemiteleintrag basiert auf dem **Bilanzüberschuss** des Düngemittels für die gesamte Fläche der Bundesrepublik Deutschland und bildet die Grundlage des Düngemiteleintrags für die landwirtschaftliche Nutzfläche im Modell (Abb. 6-2).

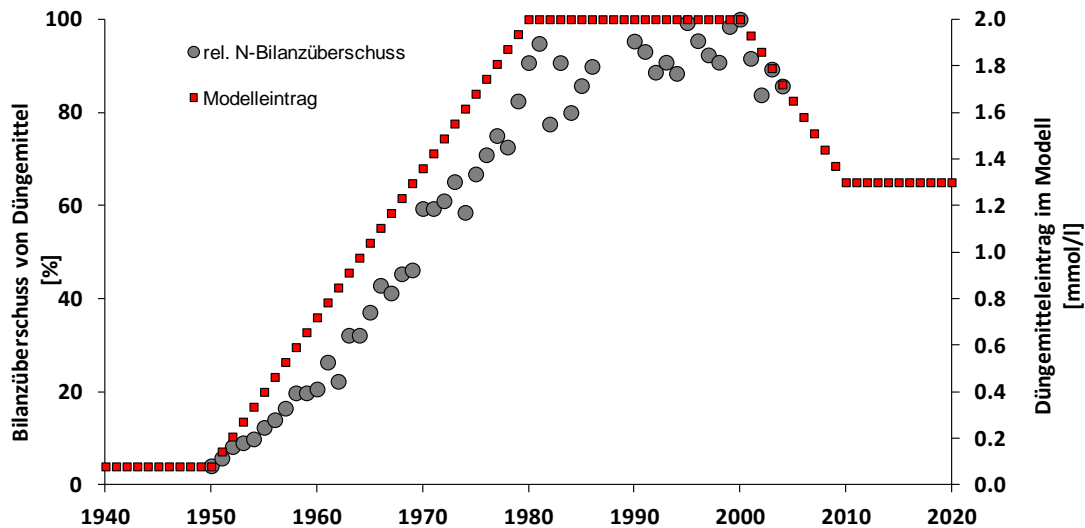


Abb. 6-2: Zeitliche Entwicklung des Düngemiteleintrags und deren Umsetzung im Modell (nach Kübeck 2010, Hansen et al. 2013)

Die Funktion des Düngemiteleintrags basiert auf Datenerhebungen des statistischen Bundesamtes zu dem Inlandsabsatz von Düngemittel in Deutschland (z.B. Deutschland vor und nach der Wiedervereinigung) und den einzelnen Bundesländern. Dabei wird angenommen, dass diese erworbenen Düngemittel vollständig im selben Jahr auf die landwirtschaftlich genutzte Fläche ausgebracht werden. Aus dieser Annahme leitet sich der durchschnittliche Düngemiteleintrag für eine landwirtschaftliche Nutzfläche ab. Zusätzlich wird der Düngemittelüberschuss für landwirtschaftliche Nutzflächen durch ein Modell berechnet. Dieser Düngemittelüberschuss wird über die Bodenzone in das Grundwasser abgegeben. Da der Düngemittelüberschuss lediglich den Mineraldünger (anorganische Düngemittel), aber nicht den Wirtschaftsdünger (organische Düngemittel) berücksichtigt, wird auf die Darstellung des absoluten N-Bilanzüberschuss in $\text{kg}/(\text{ha a})$ verzichtet und lediglich die zeitliche Entwicklung des relativen Düngemittelüberschuss verwendet. Der Düngemiteleintrag im Modell wird diesem relativen Düngemittelüberschuss verwendet und mit im analytischen Verfahren gemessenen Nitrat-Konzentrationen aus einem landwirtschaftlich genutzten Wassereinzugsgebiet hinterlegt.

Der **Düngemiteleintrag** setzt sich aus fünf Abschnitten zusammen, die im reaktiven Stofftransportmodell umgesetzt werden. Der Zeitraum zwischen 1980 und 2000 wird als Referenzzeitraum mit konstantem Eintrag verwendet und wird den höchsten Düngemiteleintrag von jährlich 2 mmol/l zugewiesen. Für den Zeitraum von 1900 bis 1950 findet ein geringer Düngemiteleintrag von 0,08 mmol/l pro Jahr statt. Von 1950 steigt der jährliche

Eintrag von Düngemittel sukzessive von 0,08 mmol/l im Modelljahr 1950 auf 2 mmol/l im Modelljahr 1980 an. Ab dem Modelljahr 2000 nimmt der Eintrag von 2 mmol/l im Modelljahr auf 1,3 mmol/l im Modelljahr 2010 ab und bleibt als Prognose bis zum Ende der Modellierung im Modelljahr 2068 konstant.

Die **atmosphärischen Depositionen** setzen sich aus den im Niederschlag gelösten Depositionen und den trockenen Depositionen zusammen. Bei der Umsetzung des Stoffeintrags werden viele der im Modell verwendeten Spezies berücksichtigt (Tabelle 6-2).

Tabelle 6-2: PHREEQC-Eingabe zum atmosphärischen Stoffeintrag (nach Seebode 2009, Kübeck 2010, Hansen et al. 2013)

Solution 0	Niederschlag und Deposition		
-temp	10.0		
-units	mmol/l		
H+	0.89		
S(6)	0.42		
N(5)	0.04		
N(-3)	0.04		
C(4)	0.01	CO2(g)	-3.5
Cl	0.014	Charge	
Na	0.022		
Ca	0.003		
End			

Der Stoffeintrag durch atmosphärische Depositionen bleibt über den gesamten Modellierungszeitraum konstant und orientiert sich an der chemischen Zusammensetzung der atmosphärischen Depositionen des sauren Regens. Die verwendete chemische Zusammensetzung der atmosphärischen Depositionen hat sich seitdem stark verändert, wobei diese Änderungen nicht berücksichtigt werden. Der verwendete Stoffeintrag im Modell zeigt einen sehr sauren pH-Wert und vergleichsweise hohe Einträge von Schwefelspezies.

Mit der Verwendung des charge-Befehls wird der Ladungsfehler des Stoffeintrags aus atmosphärischen Deposition und Düngemiteleintrag korrigiert, was zu einer leichten Abweichung von der Chlorid-Konzentration im Stoffeintrag des Modells führt. Dieser Schritt ist

notwendig, damit im PHREEQC-Modell die Ladungsbilanz des Stoffeintrags ausgeglichen wird und Iterationsfehler in der Modellierung minimiert werden.

Die **Umsetzung** des Düngemiteleintrags erfolgt in der PHREEQC-Modellierung per Reaction-Befehl und wird in ein Gleichgewicht mit der atmosphärischen Deposition und der Bodenzone gesetzt. Im PHAST-Modell kann dieser Reaction-Befehl nicht verwendet werden. Dort erfolgt der Stoffeintrag durch die chemische Zusammensetzung der atmosphärischen Deposition und dem Düngemiteleintrag, welche mit PHREEQC zuerst modelliert wird. Aus diesen technischen Gründen (fehlender Reaction-Befehl) des Programm PHAST wird der Stoffeintrag von der Bodenzone getrennt, was in dieser Arbeit jedoch nicht dargestellt wird. Die in Tabelle 6-3 dargestellte Modelleingabe umfasst den Einfluss des Düngemiteleintrags, der atmosphärischen Depositionen und der Bodenzone(siehe Kapitel 6.2) und zeigt den Stofffluss in den Grundwasserleiter des PHAST-Modells. Um den Ladungsbilanzfehler im Stoffeintrag auszuschließen wird der charge-Befehl wie in der PHREEQC-Modellierung verwendet, was zu einer Abweichung von der tatsächlichen Chlorid-Konzentration führen kann.

Tabelle 6-3: PHAST-Eingabe zur Simulation des Stoffeintrags in den Grundwasserleiter für das Modelljahr 2010

SOLUTION 1980	Stoffeintrag	
	-pH	6.10
	-pE	15.79
	-temp	10
	-units	mmol/l
	Na	1.322
	Ca	2.25
	Cl	1.38 charge
	S(6)	1.07
	N(5)	1.38
	C(4)	2.82
End		

6.2 Bodenzone

In der Bodenzone findet ein Austausch des infiltrierenden Niederschlagswassers mit der Bodenluft statt. Die **Bodenluft** wird im Modell durch O_2 -Partialdruck und CO_2 -Partialdruck umgesetzt. Zusätzlich wird die **Kalkdüngung** im Modell verwendet, um den pH-Wert von infiltrierendem Niederschlagswasser zu stabilisieren. Damit wird der sehr niedrige pH-Wert durch den Düngemiteleintrag des infiltrierenden Niederschlagswassers auf einen vorgegebenen pH-Wert erhöht (Tabelle 6-4).

Tabelle 6-4: PHREEQC- und PHAST-Eingabe zur Simulation des Einflusses der Bodenzone (nach van Berk und Hansen 2006, Seebode 2009, Kübeck 2010, Hansen et al. 2013)

EQUILIBRIUM_PHASES 1 Bodenzone				
	O2(g)	-0.98		
	CO2(g)	-1.55		
	Boden_pH	-5.26	Kalkdüngung	1.0
End				

Durch die verstärkte Aktivität von Bodenorganismen unterscheidet sich der Partialdruck von O_2 und CO_2 in der Bodenzone von dem Partialdruck dieser beiden Gasphasen in der Atmosphäre. Der Stoffanteil des Sauerstoffs nimmt von dem atmosphärischen Stoffanteil von 21 % um die Hälfte auf 10,5 % in der Bodenzone ab. Der Stoffanteil des Kohlenstoffdioxids nimmt dagegen von 0,036 % in der Atmosphäre auf 2,8 % in der Bodenzone zu.

Der pH-Wert in der Bodenzone hängt vom quantitativen Eintrag des Düngemittels ab und variiert bei einem Düngemiteleintrag von 0,08 mmol/l bis 2,0 mmol/l zwischen dem pH-Wert 5,26 und dem pH-Wert 6,09. Die Umsetzung der pH-Einstellung erfolgt durch die Lösungsreaktion von Kalk bis zu einem vorgegeben pH-Wert (Kapitel 4.3; Tabelle 6-5).

Tabelle 6-5: PHREEQC- und PHAST-Eingabe zur Definition von Feststoffphasen zur Simulation des Einflusses der Bodenzone in Tabelle 6-4 (nach van Berk und Hansen 2006, Seebode 2009, Kübeck 2010, Hansen et al. 2013)

PHASES			
Boden_pH			
	H+ = H+		
	log_k	0.0	
Kalkdüngung			
	CaCO3 = Ca+2 + CO3-2		
	log_k	-8.48	
End			

6.3 Oxidierende Zone

In der oxidierenden Zone des Grundwasserleiters findet die chemo-organotrophe Denitrifikation statt. Durch das im Grundwasserleiter vorliegende SOM wird neben Nitrat noch der aus der Bodenzone eingetragene Sauerstoff in der oxidierenden Zone umgesetzt. Als weitere **Feststoffphasen** werden im Modell $\text{Fe(OH)}_{3(a)}$, Goethit, Siderit und Calcit berücksichtigt. Dabei liegen Goethit und Calcit im Grundwasserleiter als Feststoffphase vor, und es können sich $\text{Fe(OH)}_{3(a)}$ und Siderit bilden. Der Umsatz dieser Feststoffphasen erfolgt über die thermodynamische Gleichgewichtseinstellung (Tabelle 6-6).

Tabelle 6-6: PHREEQC- und PHAST-Eingabe zur Simulation der oxidierenden Zone (nach van Berk und Hansen 2006, Seebode 2009, Kübeck 2010, Hansen et al. 2013)

EQUILIBRIUM_PHASES 2 oxidierende Zone - 1 m Tiefe				
	Fe(OH)3(a)	0.0	0.0	
	Goethite	0.0	1.2	diss
	Calcite	0.0	1.0	
	Siderite(d)(3)	0.0	0.0	
	N2(g)	-0.067	0.0	precipitate
	CO2(g)	-1.402	0.0	precipitate
	NH3(g)	-8.553	0.0	precipitate
End				

Durch die in der oxidierenden Zone ablaufenden chemischen Reaktionen können sich die Gasphasen N_2 , CO_2 und NH_3 bilden, die bei der Überschreitung des thermodynamischen Gleichgewichts ausgasen können. Das thermodynamische Gleichgewicht ist abhängig vom Druck und dem atmosphärischen Partialdruck des Gases (Kapitel 4.4, Gl. 4.4-2). Dieser Einfluss wird über den Sättigungsindex der einzelnen Gasphasen berücksichtigt und an einem Beispiel in Kapitel 6.4 erläutert.

Der gewählte **Stoffgehalt des Feststoffgerüsts** bei Modellierungsbeginn liegt für Goethit bei 1,2 mol/l-Grundwasser (mol/l-GW) und für Calcit 1,0 mol/ l-GW und entspricht 1 Gew.-% des gesamten Feststoffkörpers. Die Berechnung des Feststoffvorrats erfolgt in Kapitel 6.4 am Beispiel von Pyrit.

Die **chemo-organotrophe Denitrifikation** findet in der oxidierenden Zone durch SOM statt. Neben der Denitrifikation erfolgt die Sauerstoff-Reduktion ebenfalls durch SOM. Die Sulfat-Reduktion tritt jedoch hauptsächlich in der reduzierenden Zone auf, wird aber in diesem Kapitel ebenfalls besprochen. Da der Stoffumsatz durch organisches Material ein irreversibler Prozess ist und vergleichsweise langsam abläuft, erfolgt die Umsetzung dieser Reaktion durch eine Reaktionskinetik (Tabelle 6-7). Im Modell wird angenommen, dass SOM vollständig umgesetzt wird.

Tabelle 6-7: PHREEQC- und PHAST-Eingabe zur Umsetzung des SOM als Reaktionskinetik

KINETICS 1			Grundwasserleiter - 1 m Tiefe		
Corg					
		-formula		CH2O	
		-m		0.0132	
		-tol		0.00000001	
End					

Die verwendeten Stoffgehalte des Feststoffgerüsts für SOM sind im PHREEQC- und PHAST-Modell identisch. Dabei wird 0,0132 mol organischem-Kohlenstoff/l-GW (org.-C) verwendet und entspricht in einem analytischen Verfahren messbaren Gehalt von 14,9 mg org.-C/kg oder ungefähr 0,0015 Gewichtsprozent (Gew.-%) abbaubaren org-C im Feststoffgerüst. Die Umrechnung des Gewichtanteils organischer Kohlenstoff im Feststoffgerüst in Kontakt mit grundwassererfülltem Porenvolumen erfolgt am Beispiel für Pyrit in Kapitel 6.4.

Für die unterschiedlichen organischen Verbindungen wird verallgemeinernd die Stöchiometrie von CH_2O verwendet. Die weiteren Bestandteile des organischen Materials aus weiteren Elementen basierend auf Stickstoff, Schwefel oder Phosphor (wie z.B. nach Redfield 1958) wird im Hinblick auf einen einfachen und umfassenden Modellaufbau vernachlässigt. Zusätzlich kann sich die Oxidationszahl des Kohlenstoffs in der organischen Substanz von dem im Modell verwendeten CH_2O unterscheiden, was zu einem anderen stöchiometrischen Umsatz von Elektronenakzeptoren führt. Auch besitzt nicht jede organische Substanz das gleiche Verhältnis zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff wie CH_2O . Neben diesen Kritikpunkten hat die Verwendung von CH_2O den Vorteil, dass damit näherungsweise die gesamte organische Substanz abgebildet wird, während für eine differenziertere stöchiometrische Aufgliederung der organischen Substanz das Modell keine Angaben vorliegen und das Modell dadurch wesentlich komplexer und unübersichtlicher wird.

Die Festlegung der **Reaktionskinetik** zum zeitlichen Abbau von organischer Substanz im PHREEQC- und PHAST-Modell erfolgt durch die Monod-Funktion (Tabelle 6-7) und deren Ablauf mit ausgesuchten Umsatzraten (Kapitel 5.1.2, Tabelle 6-8). In der Modellierung von PHREEQC und PHAST wird eine Umsatzrate für die Sauerstoff-Reduktion von 48 mmol/l pro Jahr (mmol/(l a)) und ein K_m -Wert von 0,1 mmol/l (nach Parkhurst und Appelo 1999), für die Nitrat-Reduktion von 0,15 mmol/(l a) und ein K_m -Wert von 0,1 mmol/l (nach Kübeck 2010, Hansen et al. 2013) und für die Sulfat-Reduktion von 0,08 mmol/(l a) und ein K_m -Wert von 0,1 mmol/l verwendet (nach Jakobsen und Postma 1994, Kübeck 2010, Hansen et al. 2013). Im PHREEQC-Modell wird für die Sauerstoff-Reduktion $1,51 \cdot 10^{-9}$ mol/(l s), für die Nitrat-Reduktion $5,1 \cdot 10^{-12}$ mol/(l s), für die Sulfat-Reduktion $2,51 \cdot 10^{-9}$ mol/(l s) und für den K_m -Wert $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l entsprechend verwendet. Die Nitrat-Reduktion läuft in der oxidierenden Zone ab, wenn die Sauerstoff-Konzentration im Grundwasser unter 0,0625 mmol/l liegt. Diese Grenze der Sauerstoff-Konzentration für den Beginn der Nitrat-Reduktion entspricht 2 mg/l und weicht von den auf Literaturdaten basierenden 4 mg/l ab (Kapitel 4.1.1), um die chemo-lithotrophe Denitrifikation etwas stärker abzugrenzen. Die Sulfat-Reduktion läuft hauptsächlich in der reduzierenden Zone ab, wenn die Nitrat-Konzentration im Grundwasser unter 0,016 mmol/l liegt.

Tabelle 6-8: PHREEQC- und PHAST-Eingabe zur Berechnung der Reaktionskinetik für SOM (Kübeck 2010, Hansen et al. 2013)

RATES	Definition der Reaktionskinetik für SOM
Corg	
	-start
10	if (m <= 0) then goto 200
20	mO2 = mol("O2")
30	mNO3 = tot("N(5)")
40	mSO4 = tot("S(6)")
50	If (mO2 > 6.25E-5) Then mNO3 = 0 And mSO4 = 0
60	If (mNO3 > 1.6e-5) Then mSO4 = 0
70	rate = (1.51E-09*mO2 / (1e-4 + mO2))*1
80	rate = rate + (5.1E-12 * mNO3 / (1e-4 + mNO3))*1.25
90	rate = rate + (2.51E-12 * mSO4 / (1e-4 + mSO4))*2
100	rate = rate * (m / (1e-4 + m0))
110	moles = rate * time
120	if (moles > m) then moles = m
200	save moles
	-end
End	

Die Reaktionskinetik wird durch eine Monod-Funktion umgesetzt, die den Umsatz des SOM durch die Reihenfolge von Sauerstoff, Nitrat und Sulfat regelt. Für die Eisen(III)-Reduktion liegen bisher nicht ausreichend Untersuchungen zur Bestimmung der Umsatzrate vor, so dass dieser Prozess im Modell nicht kinetisch berücksichtigt wird. Der gewählte Parameter für die Sulfat-Reduktion ist leicht erhöht um den Prozess der Mackinawit-Bildung deutlicher zu zeigen.

6.4 Reduzierende Zone

In der reduzierenden Zone findet chemo-organotrophe und vor allem **chemo-lithotrophe Denitrifikation** statt. Durch Pyrit und SOM liegen zwei Feststoffphasen im Grundwasserleiter vor, durch die Nitrat umgesetzt werden kann (Tabelle 6-9). Zusätzlich können sich die Feststoffphasen Mackinawit und Siderit in der reduzierenden Zone bilden, die wiederum die

Denitrifikation beeinflussen. Im Vergleich zur oxidierenden Zone treten in der reduzierenden Zone die Eisen(II)-Feststoffphasen Pyrit, Mackinawit und Siderit auf, während diese in der oxidierenden Zone nicht vorliegen. Diese beiden Zonen können durch den Redoxsprung unterschieden werden, der in dieser Arbeit die Redoxreaktion von Fe(III) zu Fe(II) beschreibt. Der pE-Wert liegt bei ungefähr 2 und das Redoxpotential bei ungefähr 120 mV.

Als **Stoffgehalte des Feststoffgerüsts** für Pyrit werden 0,85 mmol Pyrit/l-GW im PHREEQC- und PHAST-Modell verwendet. Dies entspricht 1,7 mmol Pyrit-Schwefel/l-GW, die im Kontakt mit grundwassererfülltem Porenvolumen der reduzierenden Zone stehen. Umgerechnet auf das Einheitsvolumen von 1 l steht bei einer effektiven Porosität von $n_e = 0,2$ dann 0,2 l Grundwasser im Kontakt mit 0,8 l Feststoff (bzw. 1 l Grundwasser mit 4 l Feststoff). Somit befinden sich 0,34 mmol Pyrit-Schwefel in Kontakt mit 0,2 l Grundwasser des Einheitsvolumens (bzw. 1,7 mmol Pyrit-Schwefel mit 1 l Grundwasser) in der reduzierenden Zone. Dies entspricht 11 mg Pyrit-Schwefel/l oder 11 g Pyrit-Schwefel/m³. Häufig wird der durch ein analytisches Verfahren ermittelte Feststoffanteil in Gew.-% oder mg/kg angegeben und bezieht sich auf das Volumen des Feststoffs. In diesem Fall wird die Zusammensetzung des Feststoffgerüsts idealerweise als Quarz (Dichte: 2,65 kg/l) angesehen und die Masse beträgt unter Berücksichtigung der Porosität 2,12 kg. Folglich wird im Modell für das Feststoffgerüst 5,1 mg Pyrit-Schwefel/kg verwendet. Dies entspricht ungefähr 0,0005 Gew.-% Pyrit-Schwefel. Die analytische Bestimmungsgrenze liegt bei 10 mg Pyrit-Schwefel/kg (mündliche Kommunikation mit Eurofins Analytik GmbH). Der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts der reduzierenden Zone im Modell für Goethit und Calcit entspricht wie in der oxidierenden Zone 1,0 Gew.-% des Feststoffgerüsts.

Tabelle 6-9: PHREEQC- und PHAST-Eingabe zur Simulation der reduzierenden Zone (Kübeck 2010, Hansen et al. 2013)

EQUILIBRIUM_PHASES 3 reduzierende Zone - 2m Tiefe				
	Fe(OH)3(a)	0.0	0.0	
	Goethite	0.0	1.2	diss
	Calcite	0.0	1.0	
	Siderite(d)(3)	0.0	0.0	
	Mackinawite	0.0	0.0	
	Pyrite	0.0	0.00085	diss
	N2(g)	-0.029	0.0	precipitate
	CO2(g)	-1.365	0.0	precipitate
	NH3(g)	-8.474	0.0	precipitate
End				

Die Sulfat-Reduktion durch SOM kann zur Bildung von Mackinawit führen (Kapitel 4.1.3) und somit wird das Denitrifikationsvermögen eines Grundwasserleiters von SOM zu Mackinawit umgewandelt. Dabei hängt der Nitratumsatz von der Zusammensetzung des organischen Materials ab (Kapitel 4.2). Die Sulfat-Reduktion tritt hauptsächlich in der reduzierenden Zone auf, wird aber entsprechend der Sauerstoff- und Nitrat-Reduktion durch SOM umgesetzt (Kapitel 6.3).

Im Grundwasserleiter tritt eine **Gasbildung** in der oxidierenden und reduzierenden Zone durch die Prozesse der Denitrifikation, Sulfat-Reduktion, Lösungsreaktion von Karbonaten und des Umsatzes von SOM auf. Dabei kann es zu einer Entgasung kommen, wenn der druck- bzw. tiefenabhängige Sättigungsindex für Gasphasen überschritten wird (Tabelle 6-10).

Der Sättigungsindex wird aus dem tiefenabhängigen Druck und dem Partialdruck des entsprechenden Gases in der Atmosphäre berechnet (Kapitel 4.4, Gl. 4.4-2). Beispielsweise beträgt der Anteil von N₂ in der Atmosphäre 78 %. Dieser Anteil an N₂ wird auch die Zusammensetzung der Bodenluft angenommen. Der Partialdruck der Atmosphäre beträgt 10⁵ Pa oder vereinfacht 1 bar. Somit ergibt sich ein Partialdruck für N₂ von 0,78*10⁵ Pa oder 0,78 bar. Zur Verwendung innerhalb der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung des PHREEQC- und PHAST-Modells wird dieser Wert logarithmiert, so dass der Sättigungsindex für N₂(g) von -0,108 verwendet wird. Zur Berechnung des Sättigungsindex wird CO₂ als ideales Gas angesehen und der verwendete CO₂-Partialdruck in der Bodenzone des Modells

von $2 \cdot 10^3$ Pa oder 0,028 bar festgelegt. Für den NH_3 -Partialdruck bei landwirtschaftlicher Flächennutzung wird 2,8 ppb (Schjoerring und Mattson 2001) verwendet, was entsprechend einen Sättigungsindex von - 8,553 ergibt.

Tabelle 6-10: PHREEQC- und PHAST-Eingabewerte der Tiefenabhängigkeit der Sättigungsindizes einzelner Gasphasen

Tiefe m	$\text{N}_2(\text{g})$ $\text{SI}^* [-]$	$\text{CO}_2(\text{g})$ $\text{SI}^* [-]$	$\text{NH}_3(\text{g})$ $\text{SI}^* [-]$
0	-0.108	-1.553	-8.553
1	-0.067	-1.511	-8.511
2	-0.029	-1.474	-8.474
3	0.006	-1.439	-8.439
4	0.038	-1.407	-8.407
5	0.068	-1.377	-8.377
6	0.096	-1.349	-8.349
7	0.123	-1.322	-8.322
8	0.147	-1.298	-8.298
9	0.171	-1.274	-8.274
10	0.193	-1.252	-8.252

(*: im Modell verwendeter Sättigungsindex)

6.5 Förderbrunnen

Im PHREEQC- und PHAST-Modell wird das Konzept eines vollkommenen Förderbrunnens verwendet. Bei der Rohwasserförderung erfolgt eine Mischung von Grundwässern aus verschiedenen Entnahmetiefen. Dabei können sich die Grundwässer in der Grundwasserbeschaffenheit deutlich unterscheiden - entsprechend der oxidierenden und reduzierenden Bedingungen. Durch die Mischung dieser unterschiedlichen Grundwässer während der Förderung können verschiedene **Feststoffphasen** $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$, Calcit, Siderit und Mackinawit im Förderbrunnen ausfallen (Tabelle 6-11). Dabei liegen zum Modellbeginn keine Feststoffphasen vor.

Tabelle 6-11: PHREEQC- und PHAST-Eingabe zur Simulation des Förderbrunnens (nach van Berk und Hansen 2006, Kübeck 2010)

EQUILIBRIUM_PHASES 100	Förderbrunnen		
	Fe(OH)3(a)	0.0	0.0
	Calcite	0.0	0.0
	Siderite(d)(3)	0.0	0.0
	Mackinawite	0.0	0.0
End			

Die Ausfällung von Feststoffphasen führt nicht nur zur Kolmation des Förderbrunnens, sondern auch zu einer Kolmation im Anstrombereich des Förderbrunnens. Der Prozess der Verringerung der hydraulischen Durchlässigkeit in diesem Bereich wird durch PHREEQC und PHAST nicht simuliert. Dennoch können die Feststoffphasen quantifiziert werden.

Ein Problem der Ausfällung von Feststoffphasen im Anstrombereich des Förderbrunnens liegt in der Berücksichtigung dieses Prozesses durch thermodynamische Gleichgewichtsreaktionen. Die Aufenthaltszeit des geförderten Rohwassers im Brunnen ist sehr gering. Dadurch kann nicht auf tatsächliche thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen im Förderbrunnen geschlossen werden, da die Aufenthaltszeit unter Umständen geringer sein kann als die Reaktionszeit der chemischen Reaktionen. Eine Verwendung von Reaktionskinetik für diesen Teilbereich wäre realistischer, würde aber die numerische Stabilität des PHREEQC- und PHAST-Modells beeinflussen. Aus Gründen der numerischen Durchführbarkeit der Modellierung werden weiterhin thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen für den Förderbrunnen angenommen und verwendet.

6.6 Grundwasserströmung

Für die Berechnung der Grundwasserströmung wird ein sehr einfaches Modellgebiet aufgebaut. Das **Modellgebiet** besitzt die Ausmaße von 6000 m in x-Richtung, 3000 m in y-Richtung und 15 m in z-Richtung. Dabei wird ein homogener, isotroper Grundwasserleiter mit einem k_f -Wert von $7 \cdot 10^{-4}$ m/s in x-, y- und z-Fließrichtung festgelegt. Die effektive Porosität ($n_e = 0,2$) ist einem Sand-Grundwasserleiter nachempfunden. Die Grundwasserneubildung wird mit 150 mm/a festgelegt. Eine Randbedingung ist ein vollkommener

Förderbrunnen, der 1,0 Mio m³/a Rohwasser fördert. Das Strömungsmodell wird an vier Rändern mit einer no-flow-boundary (Nord-, Süd-, Ost-Begrenzung und Sohle des Grundwasserleiters) begrenzt. Der Abstrom aus dem Modellgebiet führt über die Randbedingung eines Flusses, der den gesamten westlichen Rand des Modellgebiets abdeckt. Der Vorfluter erstreckt sich bis zu einer Tiefe von 2 m. Die hydraulische Durchlässigkeit des Flussbetts wird 0,23 m²/s, entsprechend der Vorgabe von Chiang und Kinzelbach (2001), zugewiesen. Das Modellgebiet ist für das PHREEQC- und PHAST-Modell identisch, unterscheidet sich aber in der räumlichen Diskretisierung. Außerdem wird für PHREEQC das Modellgebiet mit dem Programm PROCESSING MODFLOW v.5.3.1 (Chiang und Kinzelbach 2001) berechnet und die simulierte Grundwasserströmung in PHREEQC durch 1D-Stromröhren umgesetzt. Hingegen ist bei dem PHAST-Modell die Berechnung der Grundwasserströmung mit dem Modellgebiet gekoppelt. Zur Diskretisierung werden in PROCESSING MODFLOW und PHAST finite Differenzen verwendet.

Die **Diskretisierung des PHREEQC-Modellgebiets** setzt sich aus identischen Zellen mit der Größe von 100 m in x- und y-Richtung zusammen. In z-Richtung wird eine Zellgröße von 1 m in der gesättigten Zone und 5 m für die ungesättigte Zone verwendet. Die Grundwasserströmung wird unter stationären Verhältnissen mit PROCESSING MODFLOW berechnet und die daraus ermittelten Fließzeitzoneen werden in PHREEQC als 1D-Stromröhren umgesetzt (Abb. 6-3).

Im PHREEQC-Modell wird ein Multi-1D-Stromröhren-Ansatz verwendet. So setzt sich das PHREEQC-Modell aus neun einzelnen 1D-Stromröhren zusammen, die unterschiedlichen Fließzeiten besitzen (2, 4, 7, 11, 16, 22, 29, 37 und 56 Jahre; (Tabelle 6-12). Diese Stromröhren sind in mehrere Zellen aufgeteilt, wobei die gesamte Fließzeit der gesamten Anzahl an Zellen im PHREEQC-Modell entspricht.

Die neun unterschiedlichen 1D-Stromröhren mischen sich erst nach dem Austreten des Grundwassers aus der 1D-Stromröhre im Förderbrunnen. Der Mischungsanteil im Förderbrunnen ist entsprechend dem Flächenanteil der Fließzeitzoneen im gesamten Wassereinzugsgebiet unterteilt (Tabelle 6-12, Abb. 6-3).

Tabelle 6-12: Mischungsanteile der Fließzeitzonen

Fließzeitzone	Fließzeit [a]	Flächenanteil am gesamten Einzugsgebiet [%]
FZZ 1	< 2	10,4
FZZ 2	2 - 4	9,2
FZZ 3	4 - 8	15,5
FZZ 4	8 - 12	14,0
FZZ 5	12 - 18	14,0
FZZ 6	18 - 24	11,1
FZZ 7	24 - 32	10,1
FZZ 8	32 - 40	6,9
FZZ 9	> 40	8,8

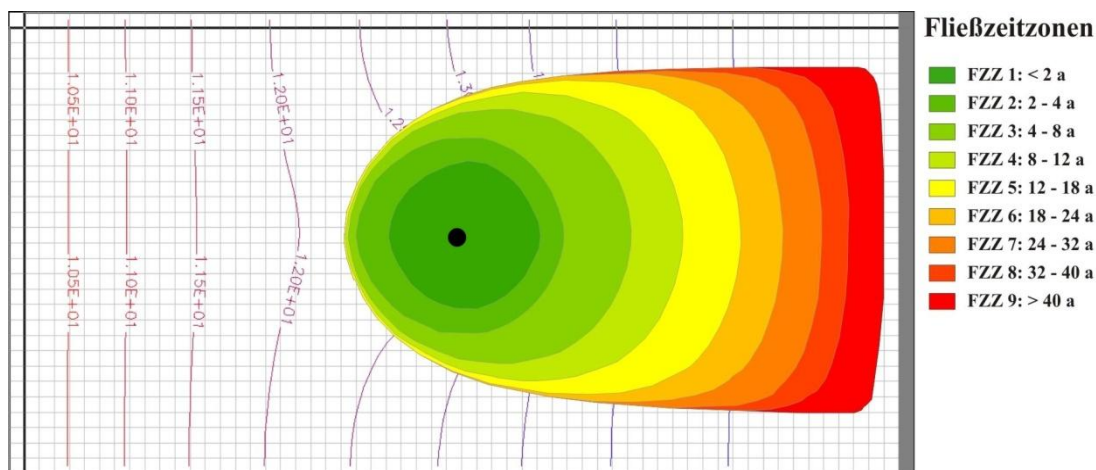


Abb. 6-3: Ausbreitung der Fließzeitzonen im Strömungsmodell von PROCESSING MODFLOW und Förderbrunnen (schwarz)

Die **Diskretisierung des PHAST-Modellgebiets** erfolgt wie das PHREEQC-Modell mit der Verwendung von finiten Differenzen. Die Zellgrößen unterscheiden sich im Strömungsmodell, da für den Bereich des Förderbrunnens eine feinere Diskretisierung gewählt wird (Abb. 6-4). Die Zellgrößen variieren in x- und y-Richtung zwischen der Größenordnung von 100 m, 50 m, 25 m, 15 m und 10 m. In z-Richtung wird als Zellgröße 1 m über die gesamte Mächtigkeit verwendet. Die gesamte Mächtigkeit des Modellgebiets entspricht 15 m, wobei 10 m der gesättigten und 5 m der ungesättigten Zone entsprechen. Die Geländeoberkante wird als Grenze zwischen gesättigter und ungesättigter Zone definiert. In der PHAST-Modellierung findet eine Entnahme des Grundwassers durch einen Förderbrunnen statt und es werden keine Mischungsanteile benötigt.

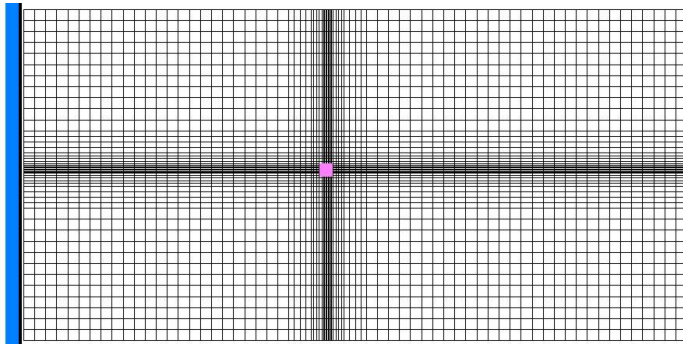


Abb. 6-4: Gitternetz für die xy-Ebene des PHAST-Modells mit Vorfluter (blau) und Förderbrunnen (pink)

6.7 Zusammenfassung für Stofftransport

Das reaktive Stofftransportmodell für PHREEQC und PHAST setzt sich aus einzelnen Modellbereichen wie Stoffeintrag, Bodenzone, oxidierende Zone, reduzierende Zone, Förderbrunnen und Grundwasserströmung zusammen. Dabei werden die im Grundwasser gelösten Spezies durch die gewählte Diskretisierung im Modellgebiet und entsprechend der Grundwasserströmung transportiert. Die wesentlichen hydrogeochemischen Prozesse wie Säure- und Base-Reaktionen, Redoxreaktionen, Lösungs- und Fällungsreaktionen und Gas-Wasser-Wechselwirkungen treten in den einzelnen Modellbereichen und in jeder Zelle auf. Der Modellzeitraum erstreckt sich von dem Modelljahr 1900 bis zum Modelljahr 2068. Das Modell besitzt eine Mächtigkeit von 15 m, wobei die Bodenzone eine Mächtigkeit von 5 m und die Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Grundwasserleiter eine Mächtigkeit von 10 m in der hydrogeochemischen Modellvorstellung besitzt. Die in dieser Arbeit verwendete Tiefenbezeichnung bezieht sich auf diese Mächtigkeit von 10 m im Modell und umfasst die oxidierende und reduzierende Zone (siehe Kapitel 6.3 und 6.4). Zu Modellbeginn besitzt die oxidierende Zone eine Mächtigkeit von 1 m und die reduzierende Zone eine Mächtigkeit von 9 m.

Das **PHREEQC-Modell** besteht aus neun 1D-Stromröhren, welche jeweils eine Fließzeit von 2, 4, 7, 11, 16, 22, 29, 37 und 56 Jahre besitzen (Abb. 6-5). Die 1D-Stromröhren sind in entsprechend viele Modellzellen aufgeteilt, so dass für jede Zelle im reaktiven Stofftransportmodell von PHREEQC die Fließzeit auf 1 Jahr festgelegt ist (Tabelle 6-13). Jede der neun Stromröhren besitzt eine Zelle für die Bodenzone und eine Zelle für die oxidierende Zone als Anfangsbedingung, während die restlichen Zellen der reduzierenden Zone zuge-

wiesen werden. In jeder dieser Zelle erfolgt eine thermodynamische Gleichgewichtseinstellung und falls SOM in dieser Zelle vorliegt, wird zusätzlich die Reaktionskinetik angewandt. Am Ende der Stromröhren erfolgt die Mischung der einzelnen Grundwässer im Förderbrunnen entsprechend der Mischungsanteile aus dem Grundwasserströmungsmodell.

Für jeden Zeitschritt werden in die erste Zelle bzw. in die Bodenzone Niederschlag und Dünger eingetragen (siehe Kapitel 6.1). Die eingetragene Menge des Düngemittels ändert sich entsprechend des Modelljahrs, während die Beschaffenheit des Düngers und der Eintrag der atmosphärischen Depositionen konstant bleiben. Als reaktiver Stofftransport wird lediglich die Advektion und Dispersion berücksichtigt, während auf Diffusion wegen der geringen räumlichen Ausbreitung verzichtet wird. Aus der Grundwasserströmungsmodellierung wird die Länge der gesamten Fließstrecke ermittelt und die Länge einer einzelnen Zelle berechnet. Nach Gelhar et al. (1992) wird die Dispersivität auf 10 % der Zelllänge festgelegt. Die Länge einer Zelle beträgt 51 m und somit beträgt die Dispersivität 5,1 m. Der gewählte Modellzeitschritt beträgt $3,15 \cdot 10^7$ s oder 1 Jahr. Jede Zelle in der Stromröhre wird somit in einem Jahr durchströmt und die gesamte Fließzeit beträgt z.B. bei 56 Zellen insgesamt 56 Jahre.

Tabelle 6-13: PHREEQC-Eingabe zur Umsetzung des Stofftransports für eine 1D-Stromröhre

Transport		
-cells	56	
-length	51	
-shifts	1	
-time_step	3.15E7	875000
-flow_direction	forward	
-boundary_conditions	flux	flux
-diffusion_coefficient	0	
-dispersivities	5.1	
-correct_disp	true	
-punch_cells	1-56	
End		

6. Stoffflüsse im Modell

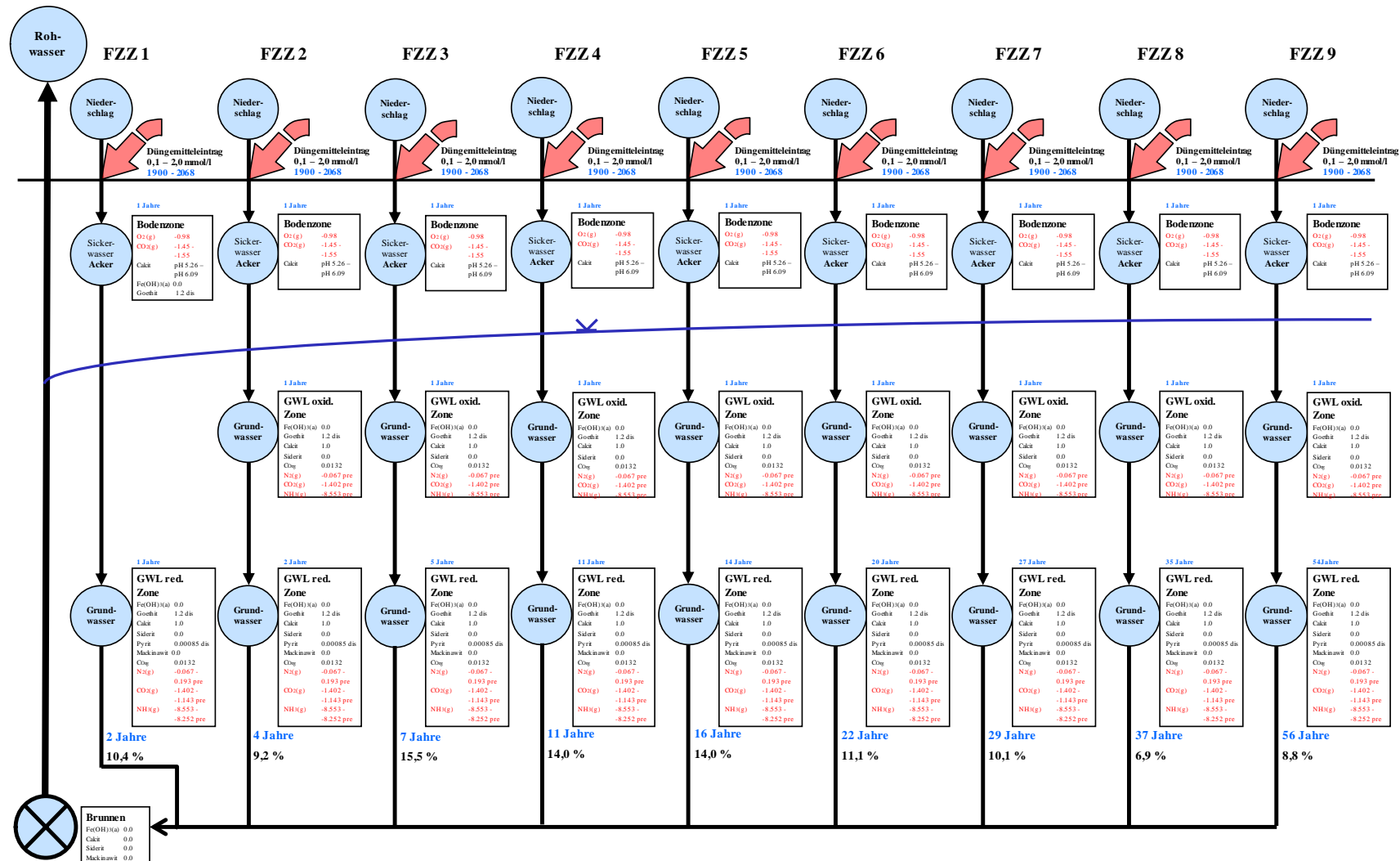


Abb. 6-5: Flussdiagramm des hydrogeochemischen Prozessmodells von PHREEQC mit neun Fließzeitzonen (FZZ); (Sättigungsindex für Gasphasen (in rot) bzw. Gehalte der Feststoffphasen)

Das **PHAST-Modell** besteht aus einem 3D-Modellkörper mit 6000 m Länge, 3000 m Breite und 15 m Tiefe. Dabei wird der Modellkörper in 61936 Zellen mit verschiedener Zellgröße unterteilt. Der Aufbau ähnelt dem PHREEQC-Modell (Abb. 6-6). Die Bodenzone besitzt eine Mächtigkeit von 5 m. Innerhalb dieser 5 m Mächtigkeit befindet sich im gesamten Modellgebiet die Grundwasseroberfläche. Bei Modellbeginn besitzt die Zone mit oxidierenden Bedingungen eine Mächtigkeit von 1 m und die Zone mit reduzierenden Bedingungen eine Mächtigkeit von 9 m. Für den Förderbrunnen wird eine Zelle über die gesamte Mächtigkeit des Modells verwendet. Der Stoffeintrag durch Düngemittel und atmosphärische Depositionen erfolgt über die gesamte Modellfläche.

Der Stofftransport wird über die Advektion und Dispersion beschrieben, da die Diffusion eine vernachlässigbar geringe räumliche Ausbreitung besitzt. Die gewählte Dispersivität der Zellen orientiert sich an der Zelllänge in x-Richtung. Die gewählte longitudinale Dispersivität beträgt 10 %, die gewählte transversale horizontale Dispersivität beträgt 1,0 % und die transversale vertikale Dispersivität beträgt 0,01 % der Zelllänge (Gelhar et al. 1992).

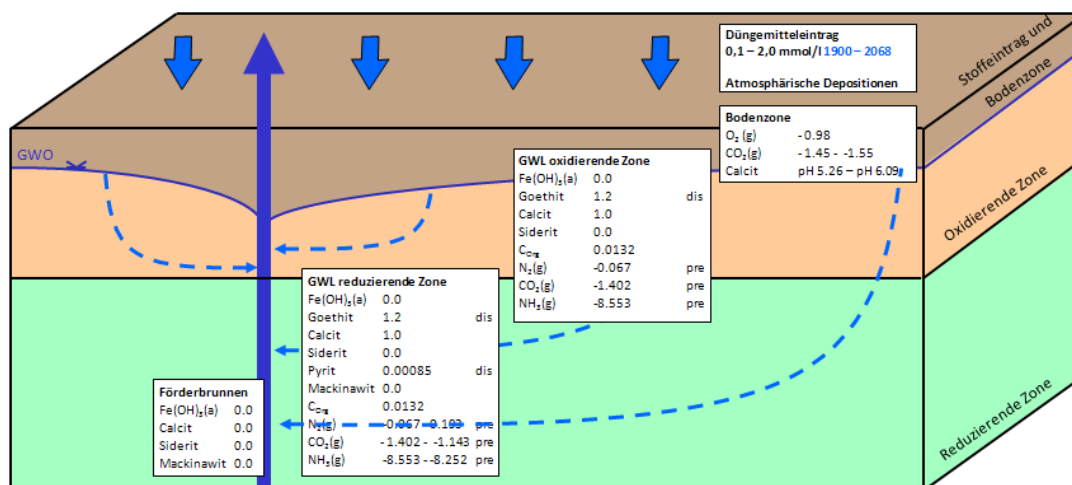


Abb. 6-6: vereinfachtes Flussdiagramm des hydrogeochemischen PHAST-Modells ohne Vorfluter

Die numerische Dispersion wird entsprechend der unterschiedlichen Zelllängen für die räumliche und zeitliche numerische Dispersion berechnet (Tabelle 6-14). Dabei setzt sich die gesamte numerische Dispersion aus der räumlichen und zeitlichen numerischen Dispersivität zusammen (Gl. 5.2-16, Gl. 5.2-17). Die gesamte numerische Dispersion ist wesentlich höher als die physikalische Dispersion, die 10 % der Zelllänge entspricht. Zusätzlich wird das Kriterium für die Peclet-Zahl nicht erfüllt (Gl. 5.2-18) und das Courant-Kriterium lediglich für die

Zelllänge von 100 m und 50 m erfüllt (Gl. 5.2-19). Als Folge dieser Verfehlung der Vorgabekriterien für den Stofftransport liegt ein Auftreten der numerischen Dispersion vor. Die gesamte numerische Dispersion kann als mögliche Größenordnung über die Hälfte der Zelllänge betragen. Berechnet nach Frind und Germain (1986) liegt die Diskretisierung des Gitters und des Zeitintervalls zur Minimierung der numerischen Dispersion bei 16 m in xy-Richtung, bei 3 m in z-Richtung und bei 51 Tagen. Auf Grund der engmaschigen räumlichen Diskretisierung des Modells wird ein Mehraufwand an Rechenzeit und Speicherkapazität benötigt. Es können bei der zeitlichen Schrittweite numerische Instabilitäten durch die Reaktionskinetik auftreten. Nach jedem Modellzeitschritt wird das thermodynamische Gleichgewicht im Modell für die in diesem Modell betrachteten Spezies-Konzentrationen eingestellt. Dadurch tritt eine Änderung der Spezies-Konzentration durch die hydrogeochemische Modellierung auf, die der numerischen Dispersion entgegenwirkt. Auf den Stofftransport der reaktiven Spezies besitzt die numerische Dispersion im Vergleich mit der Änderung der Spezies-Konzentration durch das Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts eine vernachlässigbare Auswirkung.

Tabelle 6-14: Numerische Dispersion berechnet aus der räumlichen und zeitlichen Diskretisierung entlang der Grundwasserströmung in x-Richtung des PHAST-Modells

Zelllänge [m]	Räumliche num. Dispersivität [m]	Zeitliche num. Dispersivität [m]	Gesamte num. Dispersion [m]	Peclet- Zahl [-]	Courant-Kri- terium [-]
100 m	50,0	13,8	63,8	10	0,28
50 m	25,0	13,8	38,8	10	0,55
25 m	12,5	13,8	26,3	10	1,10
15 m	7,5	13,8	21,3	10	1,84
10 m	5,0	13,8	18,8	10	2,76

Die hydrogeochemische und geohydraulische Umsetzung des reaktiven Stofftransports als Modell verbindet die Grundlagen der Modellierung mit den physikalischen und chemischen Prozessen im Grundwasserleiter. Mit einer geeigneten Parameterwahl stellt das Modell ein reales System vereinfacht und näherungsweise dar. Die berechneten Stoffflüsse des reaktiven Stofftransportmodells stellen die langzeitlichen Auswirkungen von Denitrifikation auf die Grundwasserbeschaffenheit qualitativ und quantitativ dar.

7 Generische Modelle

Die Komplexität der in einem Grundwasserleiter ablaufenden Prozesse erschwert eine Beurteilung der analytisch gemessenen Grundwasserbeschaffenheit im Sinne des in dieser Arbeit dargestellten Prozess- und Systemverständnis. Für eine Beurteilung von analytischen Daten wird das Wissen und Verständnis benötigt, wie die einzelnen Prozesse in einem Grundwasserleiter interagieren und in einer räumlichen und zeitlichen Ausprägung ablaufen. Dieses Verständnis wird durch ein reaktives Stofftransportmodell ermöglicht, welches den Einfluss der Denitrifikation auf die Grundwasserbeschaffenheit und dem Feststoffgerüst im Grundwasserleiter berechnet.

Die relevanten Prozesse der Denitrifikation in einem Grundwasserleiter werden hauptsächlich durch die Reaktion von Nitrat mit den Feststoffphasen Pyrit, Mackinawit und C_{org} dargestellt. Derzeit berücksichtigen wenige deterministischen Modells das komplexe Zusammenwirken von Hydrologie, Geochemie und landwirtschaftliche Nutzung (Liao et al. 2012). Das in dieser Arbeit verwendete reaktive Stofftransportmodell setzt sich aus einem geohydraulischen und hydrogeochemischen Modellteil zusammen und setzt dieses komplexe Zusammenwirken von Hydrogeologie, Geochemie und landwirtschaftlicher Nutzung um. Zuerst wird ein 1D-reaktives Stofftransportmodell aufgebaut, welches zu einem 3D-reaktiven Stofftransportmodell erweitert wird. Als reaktive Stofftransportmodelle werden PHREEQC und PHAST verwendet (siehe Kapitel 5), um das Zusammenwirken von verschiedenen Modellparametern generell und deren Einfluss auf die Denitrifikation zu untersuchen. Das Modell stellt kein reales Wassereinzugsgebiet dar, sondern ist ein allgemeingültiges homogen aufgebautes Modell. Der Aufbau des Modells orientiert sich an bestehende Erkenntnissen und Erfahrungen bei bisherigen hydrogeochemischen Modellierungen im Arbeitsbereich Denitrifikation (Hansen 2005, van Berk und Hansen 2006, Seebode 2009, Kübeck 2010).

Die Modellergebnisse hinsichtlich pH-Wert, pE-Wert und der Spezies-Konzentrationen in Grund- und Rohwasser, sowie der Stoffgehalte im Feststoffgerüst des Grundwasserleiters werden für die PHREEQC und PHAST-Modelle einheitlich dargestellt. Ausgewertet werden die Modellergebnisse für die Modelljahre 1958, 2008 und 2058, während sich weitere Modellergebnisse mit einem Zeitschritt von 10 Jahren im Anhang 1 für das Programm

PHREEQC und im Anhang 2 für das Programm PHAST befinden. Die Modellergebnisse werden in einem 2D-Schnitt für PHREEQC und als 3D-Bild für PHAST räumlich dargestellt. Zusätzlich werden über die gesamte Tiefe des Grundwasserleiters die Spezies-Konzentration und die Stoffgehalte des Feststoffgerüsts an zwei „hypothetischen Grundwassermessstellen“ dargestellt. Die Lage der beiden „hypothetischen Grundwassermessstellen“ im Modellgebiet ist in 50 m Entfernung zum Förderbrunnen (im Anstrombereich des Förderbrunnens) und die Mitte des Wassereinzugsgebiets. Die Modelltiefe bezieht sich auf 10 m Mächtigkeit, die im Modell als oxidierende und reduzierende Zone durch mehrere Feststoffphasen umgesetzt wird (siehe Kapitel 6.3 und 6.4). Die gesamten Ergebnisse der Modellierung mit dem Programm PHREEQC befinden sich in einer EXCEL-Datei auf der beiliegenden DVD. Die Ergebnisse der Modellierung mit dem Programm PHAST befinden sich ebenfalls auf der beiliegenden DVD und können dem freizugänglichen Programm Model Viewer betrachtet werden. Zusätzlich liegen Filme für die Entwicklung der einzelnen Spezies-Konzentrationen und Stoffgehalte im Feststoffgerüst über den gesamten Modellzeitraum vor.

7.1 Reaktive Stofftransportmodellierung mit PHREEQC

Das reaktive Stofftransportmodell setzt sich aus einem hydrogeochemischen und einem geohydraulischen Modellierungsteil zusammen und ermöglicht anhand eines generischen Modells die Betrachtung der Auswirkung von hydrogeochemischen Prozessen auf die Rohwasserbeschaffenheit, die Grundwasserbeschaffenheit und die Stoffgehalte im Feststoffgerüst. Für die im Modell gewählten Parameter. Die reaktive Stofftransportmodellierung umfasst den Modellzeitraum von 1900 bis 2068 und orientiert sich an der längsten Stromröhre mit einer Fließzeit von 56 Jahren, die während des gesamten Modellzeitraums dreimal von der Grundwasseroberfläche bis zum Förderbrunnen vollständig durchflossen wird.

Die **hydrogeochemischen Prozesse** setzen sich aus vielen unterschiedlichen Reaktionen zusammen und weisen insgesamt eine hohe Komplexität auf (Abb. 6-1). Für das Modelljahr 1958 erfolgt anhand der Modellergebnisse vor allem die Beschreibung der chemolithotrophen Denitrifikation, der Mackinawit-Bildung und des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts. Für das Modelljahr 2008 wird der Eisen-Kreislauf zwischen Eisen(III)-

Reduktion, Goethit-Lösung, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Fällung und chemo-lithotropher Denitrifikation im Modell untersucht und für das Modelljahr 2058 wird der Einfluss des SOM auf die chemo-organotrophe Denitrifikation, die Sauerstoff-Reduktion, die Sulfat-Reduktion und N_2 -Fixierung im Modell einzeln dargestellt. Nach der Betrachtung dieser Prozesse erfolgen eine Zusammenführung und der Vergleich mit der Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit und den Stoffgehalten im Feststoffgerüst des Grundwasserleiters.

Die Modellierung der Grundwasserströmung mit dem Programm PROCESSING MODFLOW Version 5.3.1 (Chiang und Kinzelbach 2001) ermöglicht die Auswahl von mehreren 1D-Stromröhren für eine reaktive Stofftransportmodellierung mit dem Programm PHREEQC. Das Strömungsmodell wird für stationäre Bedingungen berechnet und zeigt einen globalen Bilanzfehler des Wasserhaushalts von 3 % an. Die Standrohrspiegelhöhen variieren von 10,0 m bis zu 14,7 m. Das Einzugsgebiet wird mit der particle-tracking Methode ermittelt und in neun Fließzeitzone aufgeteilt. Das modellierte Wassereinzugsgebiet weist eine Fläche von ungefähr 6,9 km² auf. Die mittlere Fließzeit beträgt 19,6 Jahre und die maximale Fließzeit beträgt 70 Jahre.

Das reaktive Stofftransportmodell wird mit dem Programm PHREEQC Version 2.18.00 erstellt (Parkhurst und Appelo 1999) und setzt die ermittelten neun Fließzeitzone aus dem Strömungsmodell als neun 1D-Stromröhren um (siehe Kapitel 6.6). Der **Fließpfad** durch eine einzelnen Stromröhre erstreckt sich von der Grundwasseroberfläche bis zum Förderbrunnen (Abb. 7-1). Im Förderbrunnen erfolgt dann eine Mischung der einzelnen Stromröhren entsprechend ihres Flächenanteils am gesamten Wassereinzugsgebiet. Für die Darstellung der 2D-Profile zur hydrogeochemischen Beschaffenheit wird die Tiefenverteilung der Zellen verwendet und mit der Kriging-Methode interpoliert (Abb. 7-1). Die Anzahl der Punkte einer Fließzeitzone entspricht der gesamten Zellanzahl im 1D-reaktiven Stofftransportmodell für die jeweilige Fließzeitzone. Die gesamte Zellanzahl entspricht der gesamten Fließzeit des Grundwassers für die jeweilige Fließzeitzone. Dabei werden in den 2D-Profilen zusätzliche Gitterpunkte, die die Grundwasserbeschaffenheit der Fließzeitzone 9 (FZZ 9) der entsprechenden Tiefe darstellen, eingebaut, um eine gleichmäßige Verteilung der Datenpunkte zu ermöglichen. Die „hypothetischen Grundwassermessstellen“ befinden sich in 50 m und 1400 m Entfernung vom Förderbrunnen (entlang der x-Achse) und zeigen die vertikale Verteilung der Grundwasserbeschaffenheit und der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts.

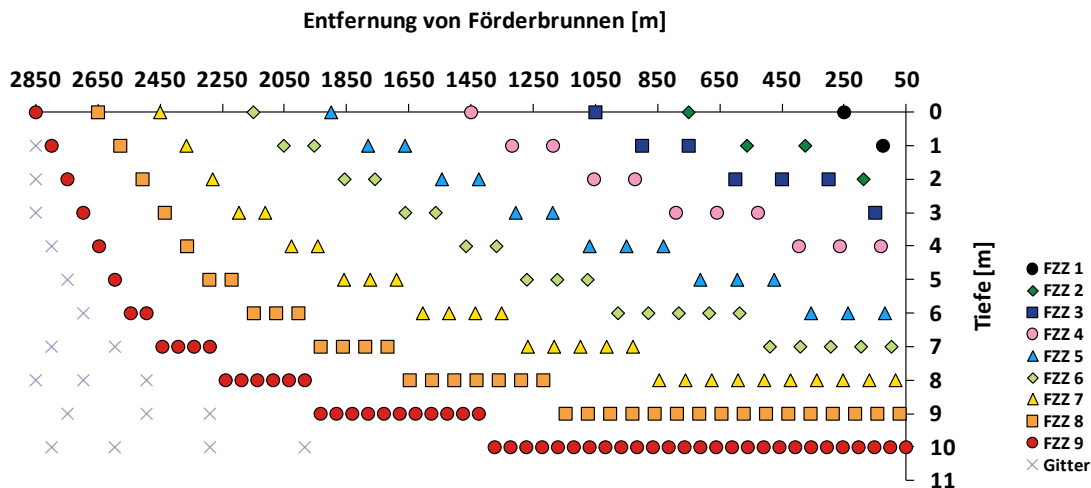


Abb. 7-1: Tiefenverteilung der Zellen der Fließzeitzone zur Darstellung eines 2D-Profiles

Dem Düngemiteleintrag wird ein virtueller, nichtreaktiver und ladungsneutraler **Tracer** zugefügt. Da die Menge des Düngemiteleintrags über den gesamten Modellzeitraum variiert, die eingetragenen Düngemittel auf dem Fließpfad chemisch reagieren, die einzelnen Fließzeitzone im Modellgebiet sich in der Fließzeit unterscheiden und im Rohwasser mischen, kann der Tracer den zeitäquivalenten Düngemiteleintrag im Rohwasser anzeigen (Abb. 7-2). Zusätzlich ermöglicht die Verwendung eines Tracers die Überprüfung des reaktiven Stofftransports. Der Konzentrationsverlauf des eingetragenen Tracers im Rohwasser entspricht dem Verlauf der Düngemiteleintragskurve (Kapitel 6.1), wodurch sich durch die unterschiedliche Verweilzeit der jeweiligen Stromröhre die Tracer-Konzentration im Rohwasser über die Modellzeit verschiebt. Die absolute Konzentration des Tracers in der Rohwasserbeschaffenheit hängt von der unterschiedlichen Fläche der Stromröhren an der Grundwasseroberfläche und somit am Mischungsverhältnis im Förderbrunnen ab. Mit Hilfe des eingetragenen Tracers kann bei der Auswertung der Modellergebnisse den ursprünglichen Düngemiteleintrag konstruieren.

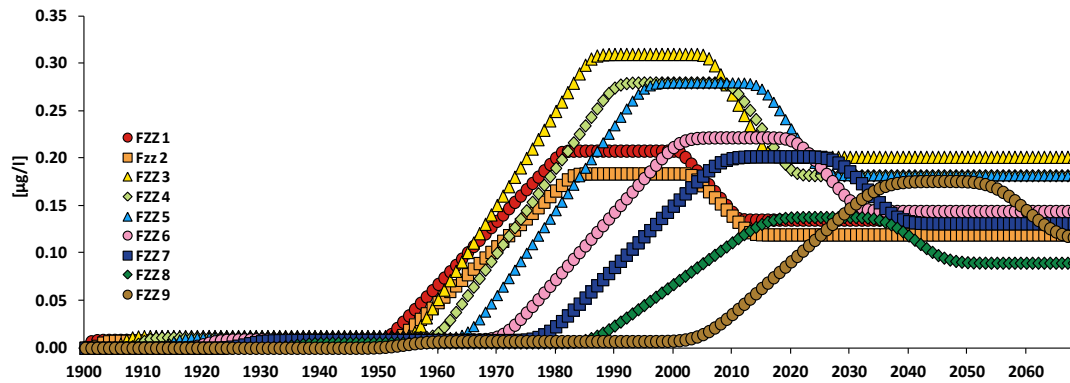


Abb. 7-2: Konzentration des Tracers im Rohwasser unter Berücksichtigung der Fließzeit der einzelnen Fließzeitzonen

7.1.1 Rohwasserbeschaffenheit

Die **Nitrat-Konzentration** des geförderten Rohwassers zeigt einen langsamen Anstieg von 0,4 mg/l im Modelljahr 1956 bis zu einem Höchstwert von 52 mg/l im Modelljahr 2068 (Abb. 7-3, Abb. 7-4). Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 50 mg/l wird im Modelljahr 2055 erreicht. Eine Nitrat-Konzentration von 37,5 mg/l, welche 75 % des Grenzwerts der Trinkwasserverordnung entspricht, wird im Modelljahr 1986 überschritten. Der zeitliche Verlauf der Nitrat-Konzentration weist mehrere Sprünge auf. Durch den Modellaufbau mit mehreren reaktiven 1D-Stromröhren erfolgt eine Mischung des Grundwassers im Förderbrunnen. Eine Mischung des Grundwassers zwischen den einzelnen reaktiven 1D-Stromröhren findet nicht statt. Sobald der reaktive Feststoffanteil für die Denitrifikation, vor allem Pyrit und Mackinawit, in einer Stromröhre aufgebraucht ist, erreicht eine hohe Nitrat-Konzentration den Förderbrunnen. Dadurch wird die Nitrat-Konzentration im Rohwasser, um mindestens 6,9 % - entsprechend dem geringsten Mischungsanteil einer Stromröhre für den Förderbrunnen - erhöht (siehe Tabelle 6-12).

Der Nitrategieintrag in das reaktive Stofftransportmodell setzt sich aus dem Düngemittel-eintrag und atmosphärischen Depositionen zusammen (siehe Kapitel 6.1). Der Nitrategieintrag wird einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung der Verweilzeit des Grundwassers im Grundwasserleiter dargestellt (Abb. 7-3: Nitrategieintrag, Abb. 7-4: zeitäquivalenter Nitrategieintrag). Diese Unterscheidung ist notwendig, da in den verschiedenen Stromröhren unterschiedliche Verweilzeiten auftreten (siehe Kapitel 6.6). Dennoch unterscheiden sich der Nitrategieintrag und die Nitrat-Konzentration im Rohwasser deutlich. Dieser hohe Unterschied zwischen zeitäquivalentem Nitrategieintrag und Nitrategieaustrag zeigt den Einfluss der Denitrifikation

tion im Grundwasserleiter auf. Eine Annäherung zwischen dem Nitrataustrag und dem Nitrataustrag weist auf eine Abnahme der Denitrifikation im Grundwasserleiter hin. Eine vollständige Erschöpfung des Denitrifikationsvermögens findet im betrachteten Modellzeitraum nicht statt.

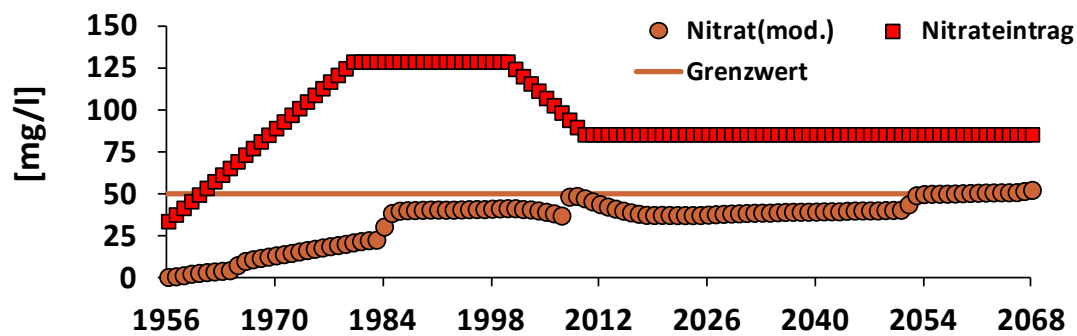


Abb. 7-3: Entwicklung der Nitrat-Konzentration im Rohwasser des PHREEQC-Modells und Nitrataustrag ohne Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter

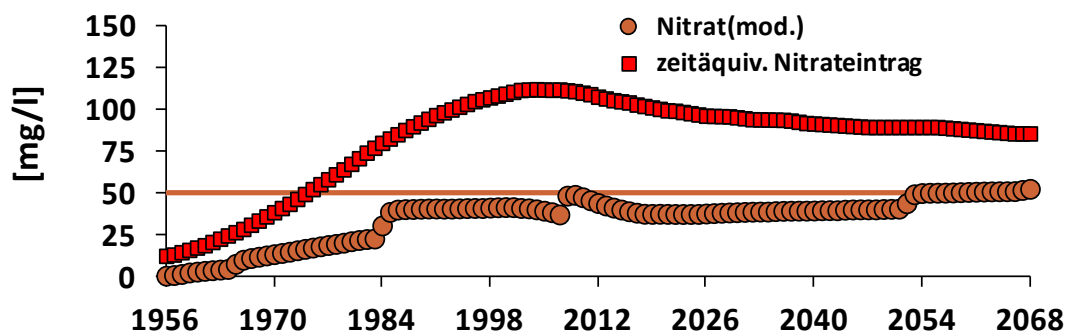


Abb. 7-4: Entwicklung der Nitrat-Konzentration im Rohwasser des PHREEQC-Modells und Nitrataustrag mit Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter (zeitäquivalenter Nitrataustrag)

Die **Sulfat-Konzentration** im Rohwasser nimmt über die Zeit zu. So wird im Modelljahr 2001 die höchste Sulfat-Konzentration von 145 mg/l gefördert (Abb. 7-5, Abb. 7-6). Danach geht die Sulfat-Konzentration im Rohwasser auf 106 mg/l im Modelljahr 2068 zurück. Der Grenzwert der TVO von 250 mg/l im Rohwasser wird nicht überschritten.

Der Unterschied der Sulfat-Konzentration zwischen Sulfateintrag mit Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasser und dem Rohwasser ist gering. Selbst zwischen der höchsten Sulfat-Konzentration im Rohwasser (145 mg/l) und im Sulfateintrag (136 mg/l) liegen sehr geringe Unterschiede vor. Da eine Denitrifikation stattfindet und diese die chemolithotrophe Denitrifikation einschließt, müsste die Sulfat-Konzentration im Rohwasser wesentlich höher als beim zeitäquivalenten Sulfateintrag sein. Dies ist möglicherweise

dadurch zu erklären, dass sich die Bildung von Sulfat durch die Oxidation von Pyrit und Mackinawit und die Sulfat-Reduktion durch organische Substanz gegenseitig aufheben. Dieses Gleichgewicht kann durch die reaktiven Stromröhren mit hohen Verweilzeiten aufrechterhalten werden, da dort eine vollständige Sulfat-Reduktion im Grundwasserleiter stattfindet. Somit wird durch die Mischung von mehreren Stromröhren im Förderbrunnen die hohe Sulfat-Konzentration durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation ausgeglichen. Mit den im Modell realitätsnah gewählten Parametern heben sich die Prozesse der chemo-lithotrophen Denitrifikation und der Sulfat-Reduktion im Rohwasser auf. Für den Parameter, der die Umsatzrate der Sulfat-Reduktion steuert, wird ein etwas erhöhter Wert gewählt, um den Prozess der Mackinawit-Bildung deutlicher sichtbarer darzustellen. Dennoch können in den einzelnen Stromröhren deutliche Unterschiede der Sulfat-Konzentration im Vergleich zum Sulfateintrag auftreten.

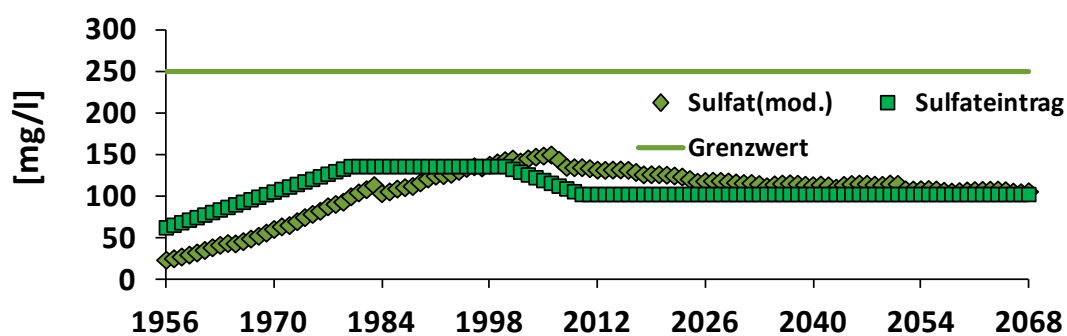


Abb. 7-5: Entwicklung der Sulfat-Konzentration im Rohwasser des PHREEQC-Modells mit Sulfateintrag ohne Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter

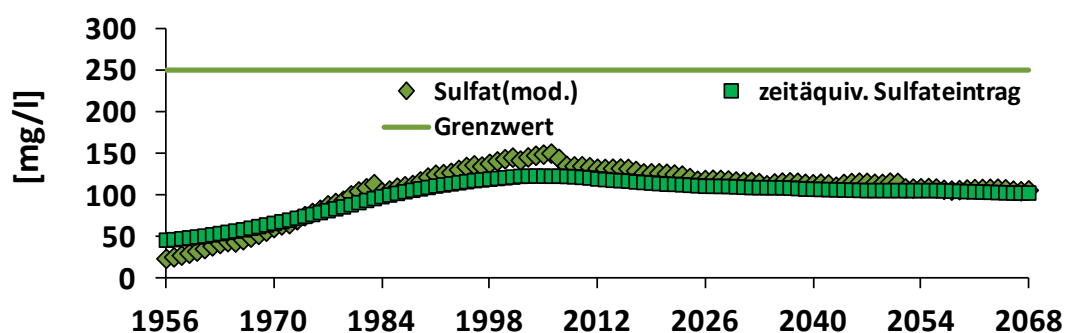


Abb. 7-6: Entwicklung der Sulfat-Konzentration im Rohwasser des PHREEQC-Modells mit Sulfateintrag mit Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter

Der **pH-Wert** variiert im Rohwasser während des gesamten Modellierungszeitraums lediglich zwischen einem pH-Wert von 7,08 und 7,51 (Abb. 7-7). Diese geringe Schwankung des pH-Werts wird durch eine Calcit-Sättigung des Grundwassers ermöglicht, da 1,0 Gew.-%

Calcit als Feststoffphase vorliegt. Der Stoffeintrag in den Grundwasserleiter besitzt einen pH-Wert von 5,26 und 6,09, so dass der Calcit-Gehalt im Grundwasserleiter kaum abnimmt. Weitere im Grundwasserleiter ablaufende Prozesse beeinflussen den pH-Wert kaum. Selbst durch die Sauerstoff-Reduktion, die chemo-organotrophe Denitrifikation und die Sulfat-Reduktion bei der CO_2 freigesetzt wird, ändert sich der pH-Wert über den Modellierungszeitraum unwesentlich. Somit bleibt das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht im Rohwasser bestehen, was sich an den stabilen pH-Werten belegen lässt.

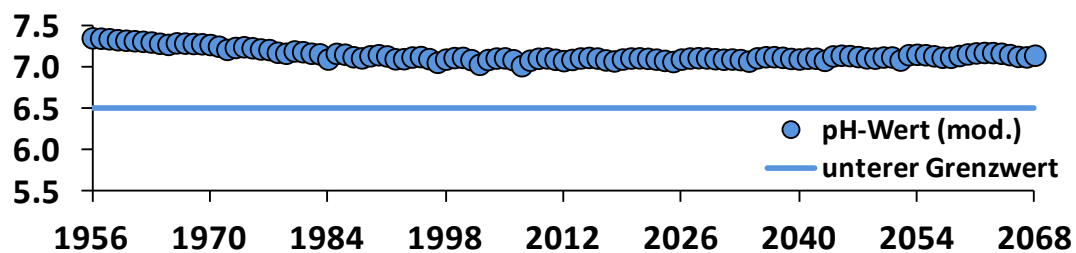


Abb. 7-7: Entwicklung des pH-Werts im Rohwasser des PHREEQC-Modells

Deutliche **Konzentrationsänderungen von Eisen, NH_4^+ und S^{2-}** treten im Rohwasser für den Betrachtungszeitraum nicht auf, weswegen auf die Darstellung verzichtet wird.

Die **Calcium- und Hydrogenkarbonat-Konzentration** ändert sich über den gesamten Betrachtungszeitraum kaum (Abb. 7-8). Die Calcium-Konzentration steigt langsam auf 169 mg/l im Modelljahr 2002 an, nimmt dann bis auf 140 mg/l im Modelljahr 2068 ab. Die Calcium-Konzentration zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Sulfat-Konzentration beziehungsweise wie der Düngemiteleintrag. Möglicherweise führt der erhöhte Eintrag von Düngemittel zu einer höheren Lösungsreaktion von Calcit und somit höheren Calcium-Konzentrationen. Im Gegensatz zur Calcium-Konzentration zeigt die Hydrogenkarbonat-Konzentration einen relativ schwankenden Verlauf von 221 mg/l im Modelljahr 1956 und 290 mg/l im Modelljahr 2007. Dabei kann die Hydrogenkarbonat-Konzentration innerhalb von zwei Zeitschritten um bis zu 40 mg/l schwanken. Möglicherweise sind diese Schwankungen auf Ungenauigkeiten in der numerischen Rechnung zurückzuführen, da andere Spezies-Konzentrationen keine Schwankungen zeigen.

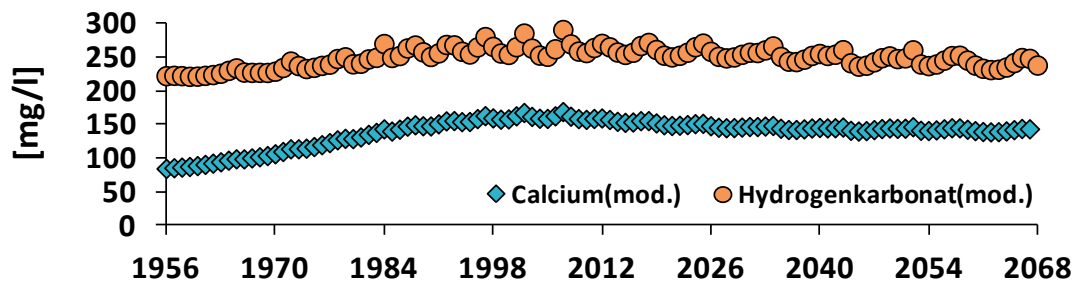


Abb. 7-8: Entwicklung der Calcium- und Hydrogenkarbonat-Konzentration im Rohwasser des PHREEQC-Modells

Die Rohwasserbeschaffenheit zeigt keinen eindeutigen Zusammenhang zu dem Stoffeintrag von Nitrat und Sulfat. Durch die Mischung des Grundwassers aus neun Stromröhren spiegeln sich die Stoffeinträge im so entstandenen Rohwasser nicht wider. Zusätzlich wird durch die Mischung die Rohwasserbeschaffenheit vereinheitlicht. So zeigen sich in den einzelnen Abbildungen keine Konzentrationsspitzen. Durch das Calcit im Grundwasserleiter ist das Grundwasser stets Calcit-gesättigt, was zu einheitlichen pH-Werten, Calcium- und Hydrogenkarbonaten führt. Mit Hilfe der Rohwasserbeschaffenheit kann mit dem PHREEQC-Modell der Einfluss der einzelnen Prozesse im Grundwasserleiter nicht nachvollzogen werden.

7.1.2 Stoffgehalte im Feststoffgerüst des Grundwasserleiter

Die einzelnen **Pyrit-Gehalte** werden entsprechend ihrer absoluten Menge in den jeweiligen Stromröhren vom Beginn bis zum Ende des Modellzeitraums aufgelistet (Abb. 7-9). Die Stromröhre für die Fließzeitzone 9 (FZZ 9) besitzt entsprechend der Grundwasserströmung die meisten Zellen und hat somit die höchste absolute Pyrit-Menge im Modell. Es zeigt sich, dass der gesamte Pyrit-Gehalt im Grundwasserleiter langsam absinkt und insgesamt um 53 % im Vergleich zu den Pyrit-Gehalten bei Modellbeginn abnimmt. Dabei wird der Pyrit-Gehalt in den einzelnen Stromröhren mit zunehmender Modellzeit vollständig abgebaut. Im Modelljahr 1958 befindet sich lediglich in der Stromröhre der FZZ 1 kein Pyrit mehr, während im Modelljahr 2008 in den Stromröhren von FZZ 1 bis 3 kein Pyrit mehr vorliegt und im Modelljahr 2058 in den Stromröhren von FZZ 1 bis 5 kein Pyrit vorkommt. Dennoch zeigt sich, dass Pyrit nicht vollständig im gesamten Grundwasserleiter während des Modellzeitraums aufgebraucht wird. Ebenfalls wird ersichtlich, dass die chemo-lithotrophe Denitri-

fikation den Pyrit in den Stromröhren aufbraucht, die eine kurze Fließstrecke zum Förderbrunnen besitzen, da dort eine geringe Verweilzeit auftritt. Durch die Oxidation in der nahen Umgebung des Förderbrunnens kommt es zu hohen Nitrat-Konzentrationen in diesem Bereich und entsprechend zu hohen Nitrat-Konzentrationen im Rohwasser.

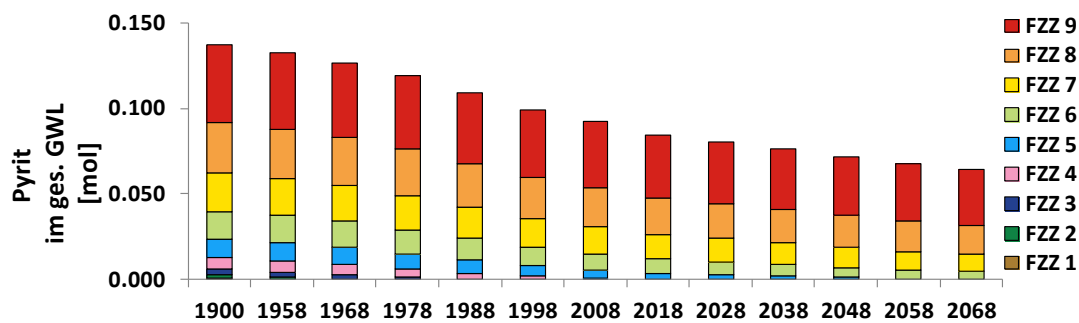


Abb. 7-9: Pyrit-Gehalte des PHREEQC-Modells im gesamten Modellierungsbereich der jeweiligen Stromröhren mit 0,005 Gew.% Pyrit-S im Modelljahr 1900

Die **SOM-Gehalte** nehmen ebenfalls wie die Pyrit-Gehalte langsam und deutlich über den Modellzeitraum ab (Abb. 7-10). Der SOM-Gehalt nimmt in dem Zeitraum von Modellbeginn bis zu Modellende um 87 % ab und zeigt damit eine wesentlich höhere relative Abnahme als der Pyrit-Gehalt mit einer Abnahme von 53 %. Diese hohe SOM-Abnahme hängt mit der Reaktion von SOM mit Nitrat, im Grundwasser gelösten Sauerstoff und Sulfat zusammen, während Pyrit hauptsächlich durch Nitrat oxidiert wird. Die Reaktionskinetik läuft in sämtlichen Zellen der reaktiven Stromröhren und zu jedem Zeitschritt ab und zeigt dadurch einen hohen Einfluss auf den gesamten SOM-Gehalt. Insgesamt erschöpft sich der SOM-Gehalt in weniger Stromröhren als es im Modell für den Pyrit-Gehalt auftritt. So hat sich im Modelljahr 2008 lediglich der SOM-Vorrat in der Stromröhre der Fließzeitzone 1 erschöpft. Im Modelljahr 2058 liegen in den Stromröhren der Fließzeitzone 1 und 2 keine SOM-Gehalte vor. Der Umsatz von SOM findet in fast jeder Zelle und jedem Zeitschritt statt, so dass eine langsame und stetige Abnahme des SOM-Gehalts auftritt.

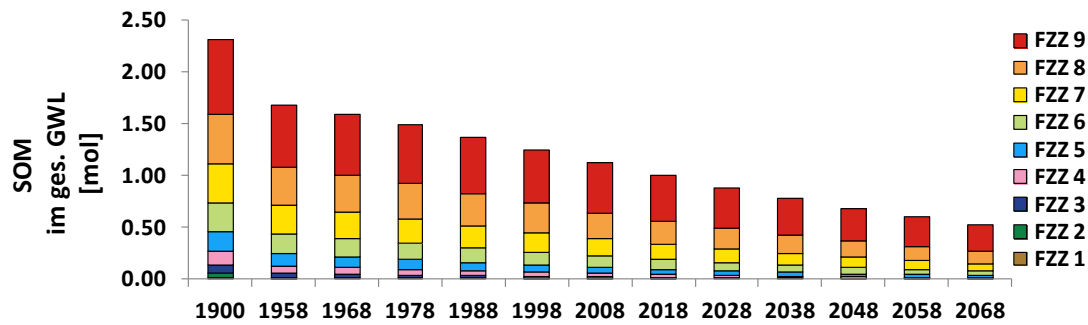


Abb. 7-10: SOM-Gehalte des PHREEQC-Modells im gesamten Modellierungsbereich der jeweiligen Stromröhren mit 0,0015 Gew.% org-C im Modelljahr 1900

Einen hohen Anteil an der Abnahme von SOM verursacht die Sulfat-Reduktion, die die Bildung von **Mackinawit** im Grundwasserleiter ermöglicht (Abb. 7-11). So befindet sich am Modellbeginn noch kein Mackinawit im Grundwasserleiter, während sich im Modelljahr 1958 eine hohe Menge an Mackinawit gebildet hat, die die Anfangsmenge an Pyrit übersteigt. Dabei wird im Modell ignoriert, dass Mackinawit weiter zu Pyrit reagiert, was zu deutlich geringeren Mackinawit-Gehalten und höheren Eisen-Konzentrationen im Grundwasserleiter führt. Der Anstieg der absoluten Mackinawit-Gehalte findet hauptsächlich in dem Zeitraum von 1900 bis 1958 ohne nennenswerte Düngung statt. Danach nehmen die gesamten Mackinawit-Gehalte langsam zu. Vor allem im tiefen Bereich des Grundwasserleiters nimmt kontinuierlich über den gesamten Modellzeitraum der Mackinawit-Gehalt zu (Stromröhren der FZZ 8 und 9). Hingegen wird besonders bei der Stromröhre der Fließzeitzone 5 und 6 deutlich, dass die Mackinawit-Gehalte über einen gewissen Zeitraum zunehmen und danach durch die hohen Nitratreinträge langsam abnehmen und verschwinden. Somit wird über die Sulfat-Reduktion und über das im Grundwasser gelöstem $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, welches aus Pyrit oder Goethit stammt, ein Denitrifikationsvermögen aufgebaut, welches später durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation abgebaut wird. Es bildet sich ein Kreislauf, bei dem SO_4^{2-} durch chemo-lithotrophe Denitrifikation freigesetzt wird, welches durch die Sulfat-Reduktion von SOM zu $\text{S}^{2-}_{\text{tot}}$ reduziert wird. Gleichzeitig wird Fe^{2+} aus der chemo-lithotropen Denitrifikation oder der Reduktion von Goethit freigesetzt und bildet zusammen mit $\text{S}^{2-}_{\text{tot}}$ Mackinawit. Dieser gebildete Mackinawit kann später durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation erneut zu Fe^{2+} und SO_4^{2-} oxidiert werden. Dieser Kreislauf führt zu einer langsamen Verschiebung der Denitrifikationsgrenze in den einzelnen Stromröhren.

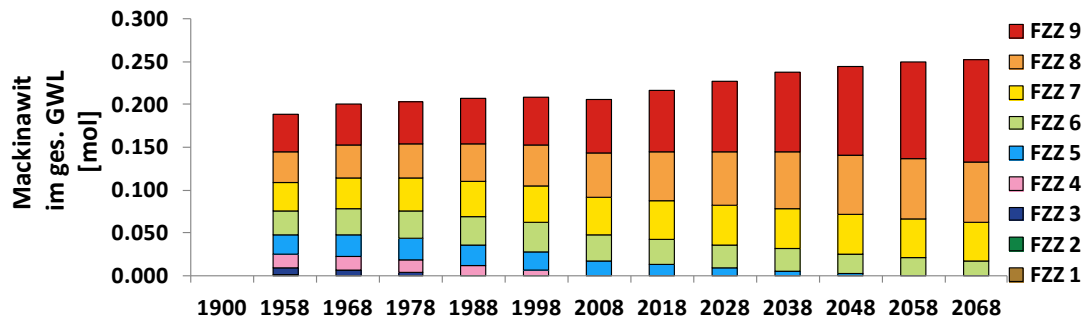


Abb. 7-11: Mackinawit-Gehalte des PHREEQC-Modells im gesamten Modellierungsbereich der jeweiligen Stromröhren mit 0,0 Gew.% Mackinawit-S im Modelljahr 1900

Die **Fe(OH)_{3(a)}-Gehalte** nehmen langsam über den Modellzeitraum zu (Abb. 7-12). Dabei bildet sich Fe(OH)_{3(a)} hauptsächlich bei der Oxidation von Fe²⁺ mit im Grundwasser gelöstem Sauerstoff oder Nitrat. Fe(OH)_{3(a)} bleibt unter oxidierenden Bedingungen im Grundwasserleiter stabil. Dennoch sind die Fe(OH)_{3(a)}-Gehalte an eine Mischung zwischen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen gebunden, da die Löslichkeit von Fe³⁺ im Grundwasser vernachlässigbar ist. Der Fe(OH)_{3(a)}-Gehalt im Grundwasserleiter ist bis zum Modelljahr 1978 relativ gering. Danach findet eine hohe Bildung im Grundwasserleiter statt, was möglicherweise mit dem hohen Düngemiteleintrag zusammenhängt. In den Stromröhren in denen die Vorräte an Pyrit und Mackinawit aufgebraucht sind, zeigt sich keine weitere Zunahme der Fe(OH)_{3(a)}-Gehalte. Demnach hängt die Bildung von Fe(OH)_{3(a)} direkt mit der chemolithotrophen Denitrifikation zusammen, da das freigesetzte Fe³⁺ zum Teil in dem oxidierenden Bereich der Stromröhren ausfallen kann.

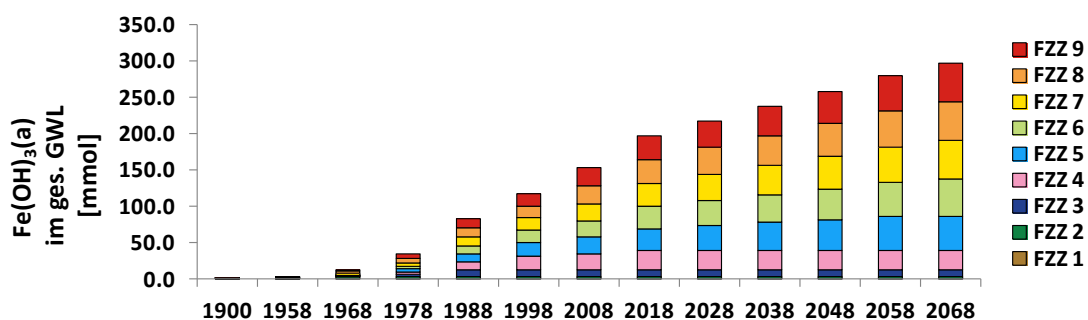


Abb. 7-12: Fe(OH)_{3(a)}-Gehalte des PHREEQC-Modells im gesamten Modellierungsbereich der jeweiligen Stromröhren mit 0,0 Gew.% im Modelljahr 1900

7.1.3 Im Modelljahr 1958 ablaufende Prozesse

Mit Hilfe der Tiefenverteilung der Tracer-Anteile kann der Einfluss des Düngemittel-eintrags für das Modelljahr 1958 in den einzelnen Stromröhren beschrieben werden (Abb. 7-13, Abb. 7-14). Für das Modelljahr 1958 zeigen im Bereich des Förderbrunnens bis einer Tiefe von 4 m und in der Mitte des Wassereinzugsgebiets bis einer Tiefe von 5 m einen Einfluss des ansteigenden Düngemittelintrags (siehe Abb. 6-2) anhand der Tracer-Anteile auf die Grundwasserbeschaffenheit an. Dieser Unterschied liegt in der unterschiedlichen Zellanzahl der einzelnen 1D-Stromröhren beziehungsweise an der unterschiedlichen Verweilzeit des Grundwassers in den Stromröhren (siehe Abb. 7-1). Unterhalb von 4 m Tiefe in der Nähe des Förderbrunnens und unterhalb von 5 m Tiefe in der des Wassereinzugsgebiets stellt die ursprüngliche Grundwasserbeschaffenheit dar, die von dem Düngemittel-eintrag noch unbeeinflusst ist. Durch die Tracer-Anteile kann die Tiefenentwicklung einer Stromröhre zwischen den beiden Positionen im Anstrombereich des Förderbrunnens und in der Mitte des Wassereinzugsgebiets nachverfolgt werden. So befindet sich die Stromröhre der Fließzeitzone 4 in einer Tiefe von 4 m im Anstrombereich des Förderbrunnens und in einer Tiefe von 1 m in der Mitte des Wassereinzugsgebiets. Dementsprechend können durch den Tracer die Änderungen der Grundwasserbeschaffenheit entlang einer Stromröhre dargestellt werden.

Im unmittelbaren Anstrombereich des **Förderbrunnens** wird Nitrat lediglich in einer Tiefe von 1 m vorgefunden (Abb. 7-13). Für das Modelljahr 1958 ist noch ausreichend Denitrifikationsvermögen an Pyrit, Mackinawit, SOM und Siderit in den Stromröhren 2, 3 und 4 vorhanden, so dass auf dem Transportweg durch diese Stromröhren sämtliches eingetragene Nitrat abgebaut wird (Abb. 7-15). Lediglich in Stromröhre der Fließzeitzone 1 ist das Denitrifikationsvermögen in Form von Pyrit und Mackinawit erschöpft.

In der Tiefe von 2 m zeigt sich eine höhere Sulfat-Konzentration als in 1 m Tiefe, was zusammen mit der hohen Eisen-Konzentration in 2 m Tiefe auf eine chemo-lithotrophe Denitrifikation oder vielleicht auch auf eine Sauerstoff-Reduktion durch Pyrit oder Mackinawit hinweist. Das eingetragene Nitrat trifft auf eine mit z.B. Pyrit gefüllten Zelle und wird vollständig reduziert, weswegen $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ und SO_4^{2-} durch die Pyrit-Oxidation freigesetzt werden. Da auf der verbleibenden Fließstrecke dieser Stromröhre reduzierende Bedingungen vorherrschen, wird eine Oxidation von $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ verhindert. Lediglich die Sulfat-

Reduktion, welche kaum einen Einfluss durch die geringe Aufenthaltszeit des Grundwassers in Stromröhre 2 besitzt (Sulfat-Reduktion von 0,08 mmol/(l a) bei höchstens 3 Jahren Fließzeit), und die Mackinawit-Bildung wirken den Produkten der chemo-lithotropen Denitrifikation entgegen. Durch diese chemo-lithotrophe Denitrifikation ist die Sulfat-Konzentration in 2 m Tiefe höher als in 1 m Tiefe, obwohl in 2 m Tiefe der Düngemiteleintrag, wie durch den Tracer-Anteil ersichtlich wird, geringer ist. Somit wird in der Stromröhre der Fließzeitzone 2 oder in 2 m Tiefe durch die erhöhte Sulfat-Konzentration der Einfluss der chemo-lithotropen Denitrifikation ersichtlich.

Gleichzeitig ist die Sulfid-Konzentration in 2 m Tiefe geringer als in den tiefer liegenden Stromröhren, da das thermodynamische Gleichgewicht der Mackinawit-Bildung durch die Sulfid-Konzentration begrenzt wird. Der Einfluss der geringen Fließzeit im reduzierenden Bereich der Stromröhre, wodurch ein geringer Umsatz der Sulfat-Reduktion die niedrige Sulfid-Konzentration ermöglicht, kann vernachlässigt werden. Trotz der schon hoch angesetzten maximalen Umsatzrate (siehe Kapitel 6.3) wird in einem Jahr höchstens 0,08 mmol/l Sulfat reduziert. Dies entspricht 2,57 mg/l S^{2-}_{tot} und liegt deutlich über der vorliegenden Sulfid-Konzentration in 2 m Tiefe. Dementsprechend findet eine Mackinawit-Bildung in der Stromröhre statt, wobei das thermodynamische Gleichgewicht die Sulfid-Konzentration im Grundwasser auf ein niedriges Niveau hält. Die Mackinawit-Bildung in den Tiefen von 4 m bis 10 m, die durch den Eintrag von atmosphärischen Depositionen angetrieben wird, wird hingegen möglicherweise durch die geringe Eisen-Konzentration begrenzt. Über die Tiefe tritt ein sich verschiebendes Verhältnis zwischen Eisen- und Sulfid-Konzentration auf. Diese Verschiebung hängt von vielen Spezies im Grundwasserleiter ab, die gemeinsam im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Durch eine geringe Änderung von z.B. der Sulfat-Konzentration bildet sich dann ein deutlich verschiedenes Verhältnis zwischen Eisen- und Sulfid-Konzentration aus. Durch die vollständige Reduzierung der Sulfat-Konzentration im Grundwasserleiter wird die Sulfid-Konzentration nicht weiter ansteigen, da diese von der kontinuierlichen Mackinawit-Bildung in den jeweiligen Stromröhren mit verschiedenen Verweilzeiten des Grundwassers abhängt. Die Abnahme der Sulfid-Konzentration mit zunehmender Tiefe hängt indirekt mit der Abnahme der Sulfat-Konzentration ab.

In 2 m Tiefe findet die Siderit-Bildung statt (Abb. 7-15), welche mit der hohen Eisen-Konzentration zusammenhängt. Durch die Siderit-Bildung tritt eine leichte Abnahme der Fe- und HCO_3^- -Konzentration auf. Da aber der pH-Wert für diese Tiefe von 2 m einen sehr gerin-

gen Anstieg anzeigt, wird die Komplexität sämtlicher im Grundwasser ablaufenden Prozesse sichtbar. Die Abnahme der Hydrogenkarbonat-Konzentration durch die Siderit-Bildung führt zu einem geringen Anstieg des pH-Werts. Dies liegt daran, dass neben der Siderit-Bildung weitere Prozesse wie die Calcit-Lösung, chemo-lithotrophe und chemo-organotrophe Denitrifikation ebenfalls bei der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts und der Reaktionskinetik berücksichtigt werden.

In der **Mitte des Wassereinzugsgebiets** befindet sich lediglich in 1 m Tiefe Nitrat (Abb. 7-14). Bis zur Tiefe von 5 m erfolgt ein Einfluss des Düngemittels und somit die Denitrifikation dieses Nitratreintrags. Die Sulfat-Konzentration in der Tiefe von 3 m entspricht ungefähr der Sulfat-Konzentration in der Tiefe von 1 m. Da sich der Nitratreintrag und folglich auch der Sulfat-Eintrag bei diesen beiden Tiefen deutlich unterscheiden, findet in einer Tiefe von 3 m die chemo-lithotrophe Denitrifikation innerhalb der Stromröhre statt. Gleichzeitig findet zwischen 3 m und 10 m Tiefe eine Mackinawit-Bildung statt (Abb. 7-16). Ab einer Tiefe von 7 m bildet sich Mackinawit fast ausschließlich aus dem Sulfat-Eintrag der atmosphärischen Depositionen, während der Sulfat-Eintrag aus Düngemitteln nicht auftritt. Der Redoxsprung, der die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) anzeigt, liegt unterhalb einer Tiefe von 1 m. Der Redoxsprung beschreibt in dieser Arbeit den Bereich im Grundwasserleiter an dem kein Nitrat im Grundwasser vorliegt, da es vollständig reduziert ist. Bei einem pE-Wert von ungefähr 2 oder einem Redoxpotential von ungefähr 120 mV tritt der Redoxsprung auf.

Die meisten hydrogeochemischen Prozesse wirken auf das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht (siehe Kapitel 4; Abb. 6-1). Über die gesamte Mächtigkeit des Grundwasserleiters ist das Grundwasser im thermodynamischen Gleichgewicht mit Calcit und puffert somit viele hydrogeochemische Reaktionen. So ändert sich der pH-Wert über die gesamte Mächtigkeit des Grundwasserleiters kaum, während die Calcium-Konzentration abnimmt und die Hydrogenkarbonat-Konzentration ansteigt. Durch die kontinuierliche Oxidation von SOM wird CO₂ freigesetzt, das sich im Grundwasserleiter löst, und Hydrogenkarbonat wird gebildet, wie die dargestellte Zunahme der Hydrogenkarbonat-Konzentration zeigt. Da das Grundwasser im gesamten Grundwasserleiter im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht steht, verschiebt sich nach der Oxidation von SOM das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, so dass Calcit im Grundwasserleiter ausfallen kann. Dadurch nimmt die Calcium-Konzentration entsprechend einer zunehmenden Verweilzeit im Grundwasserleiter ab und die Hydrogenkarbonat-Konzentration zu.

In der **2D-Darstellung** wird erkennbar, dass sich die Redoxgrenze für die Eisen(III)-Reduktion fast über die gesamte Länge des Profils bei 2 m Tiefe (Abb. 7-17). Die Redoxgrenze für die Eisen(III)-Reduktion befindet sich ungefähr bei einem pE-Wert 2 (ungefähr 120 mV) und zeigt unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen durch die Eisen(III)-Reduktion eine Grenze für das Auftreten der Nitrat-Konzentration. Ab einer Entfernung von 2200 m vom Förderbrunnen sinkt die Grenze der Eisen(III)-Reduktion auf eine Tiefe von 3 m. Dieser Unterschied hängt mit der Lage der Zellen von den jeweiligen Stromröhren ab (siehe Abb. 7-1), die zu einem schnelleren Absinken der Grundwasserströmung am Rand des Einzugsgebiet führt. Dadurch befindet sich z.B. die dritte Zelle einiger Stromröhren entweder in 2 m oder in 3 m Tiefe. Durch die Grundwasserströmung findet in einem homogen aufgebauten Grundwasserleiter eine Tiefenverlagerung von einzelnen hydrogeochemischen Reaktionen statt.

Die Grenze der Nitrat-Konzentration von 25 mg/l zu 0 mg/l verläuft im Raum ähnlich wie die Grenze des pE-Werts von 2 zu -2. Die Abnahme des pE-Werts hängt mit der Abnahme der Nitrat-Konzentration zusammen. Zusätzlich befindet sich an dieser Grenze $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ in Lösung, dass aus der chemo-lithotropen Denitrifikation mit Pyrit und Mackinawit entsteht. Die Pyrit-S-Gehalte treten teilweise an der Grundwasseroberfläche (Tiefe von 0 m) auf, obwohl bei den Anfangsbedingungen in dieser Tiefe kein Pyrit vorliegt und durch die Modelleinstellungen sich auch kein Pyrit bilden kann. Diese Pyrit-Gehalte stellen einen Interpolationsfehler des Grafikprogramms dar. Die räumliche Unschärfe der 2D-Profile liegt bei mindestens 1 m in der Tiefe. Dennoch kann die Abbildung zur Beschreibung von hydrogeochemischen Prozessen verwendet werden.

Die Abnahme der Nitrat-Konzentration fällt ungefähr mit der Abnahme der Pyrit-S- und Mackinawit-S-Gehalte und der Zunahme der Eisen-Konzentration zusammen und zeigt die chemo-lithotrophe Denitrifikation an. Die Sulfat-Konzentration zeigt hingegen den erwarteten Anstieg nicht an. Möglicherweise liegt der Anstieg innerhalb der verwendeten Einteilung des Maßstabs und überschreitet somit nicht 100 mg/l. Durch die 2D-Profile kann die Ausdehnung des bisherigen Düngemiteleintrags festgestellt werden. Da im Modelljahr 1958 der Nitrat-Eintrag noch sehr gering ist, ist bisher kaum eine Abnahme des Denitrifikationsvermögens im Grundwasserleiter zu sehen. Die Abnahme des Denitrifikationsvermögens ist vor allem auf die anorganischen Feststoffphasen Pyrit und Mackinawit festgelegt, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

Im bisherigen Modell-Zeitraum hat sich Mackinawit im gesamten Grundwasserleiter gebildet, wobei der SOM-Gehalt (org C-Gew.%) deutlich im Feststoffgerüst des Grundwasserleiters abgenommen hat. Gleichzeitig zeigen sich eine Abnahme der Sulfat-Konzentration und ein Anstieg der Sulfid-Konzentration im Grundwasserleiter, die durch die Sulfat-Reduktion durch SOM auftritt. Dabei nimmt die Sulfid-Konzentration ebenfalls ab einer Tiefe von 4 m bis 6 m ab. Diese Abnahme hängt mit dem vollständigen Aufbrauch von Sulfat durch die Sulfat-Reduktion und der Bildung von Mackinawit zusammen. Neben der Sulfid-Konzentration wird die Mackinawit-Bildung noch von der Fe^{2+} -Konzentration im Grundwasser beeinflusst. Die $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ -Konzentration entspricht unter reduzierenden Bedingungen der gesamten Eisen-Konzentration und steigt bei einer Tiefe von 2 m bis 3 m stark durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation an. Diese sehr hohen Eisen-Konzentrationen nehmen bis zu einer Tiefe von 4 m bis 7 m ab, um anschließend auf dem verbleibenden Fließweg des Grundwassers zum Förderbrunnen erneut anzusteigen. In diesem gesamten Bereich bildet sich Mackinawit. Im oberen Bereich des Grundwasserleiters liegen durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation hohe Eisen-Konzentrationen und durch die erst beginnende Sulfat-Reduktion geringe Sulfid-Konzentrationen vor. In diesem Bereich wird die Mackinawit-Bildung durch die geringe Sulfid-Konzentration begrenzt. Durch den schnellen Aufbrauch des von Goethit stammenden im Grundwasser gelösten Eisens liegt eine geringe Eisen-Konzentration und durch eine anhaltende Sulfat-Reduktion eine hohe Sulfid-Konzentration im Grundwasser vor. In diesem Bereich wird die Mackinawit-Bildung durch die Eisen-Konzentration begrenzt. Danach geht vermehrt Goethit in Lösung, während Sulfat durch die Sulfat-Reduktion aufgebraucht ist, was zu einer ansteigenden Eisen-Konzentration und einer abnehmenden Sulfid-Konzentration durch die Mackinawit-Bildung führt. In diesem Bereich wird die Mackinawit-Bildung durch die Sulfid-Konzentration begrenzt. Im Grundwasserleiter findet die Mackinawit-Bildung in der gesamten reduzierenden Zone statt, wobei der Prozessablauf, wie dargestellt, sich deutlich unterscheiden kann. Dennoch hat die Sulfat-Reduktion einen wesentlichen Einfluss auf die Mackinawit-Bildung. Im Modelljahr 1958 hat der Düngemiteleintrag, wie zu erwarten, keinen großen Einfluss auf die hydrogeochemische Zusammensetzung des Grundwassers im Grundwasserleiter. Dennoch zeigt sich, dass im Grundwasserleiter die chemo-lithotropen Denitrifikation und die Mackinawit-Bildung ablaufen.

7. Generische Modelle

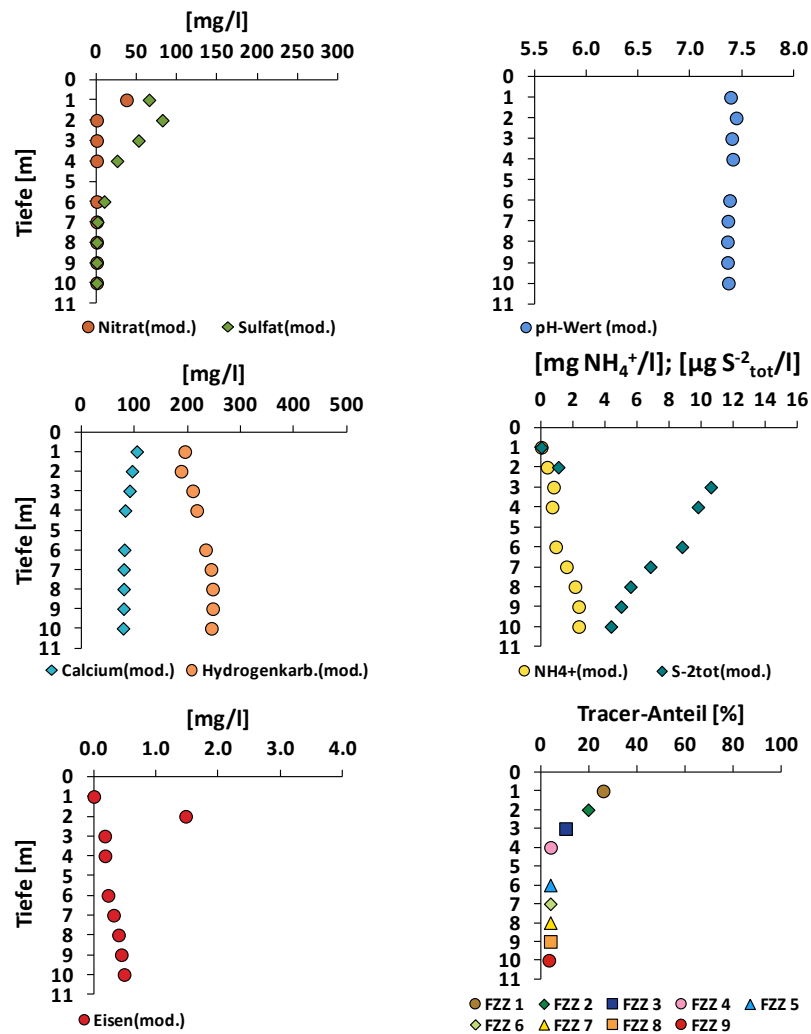


Abb. 7-13: Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1958

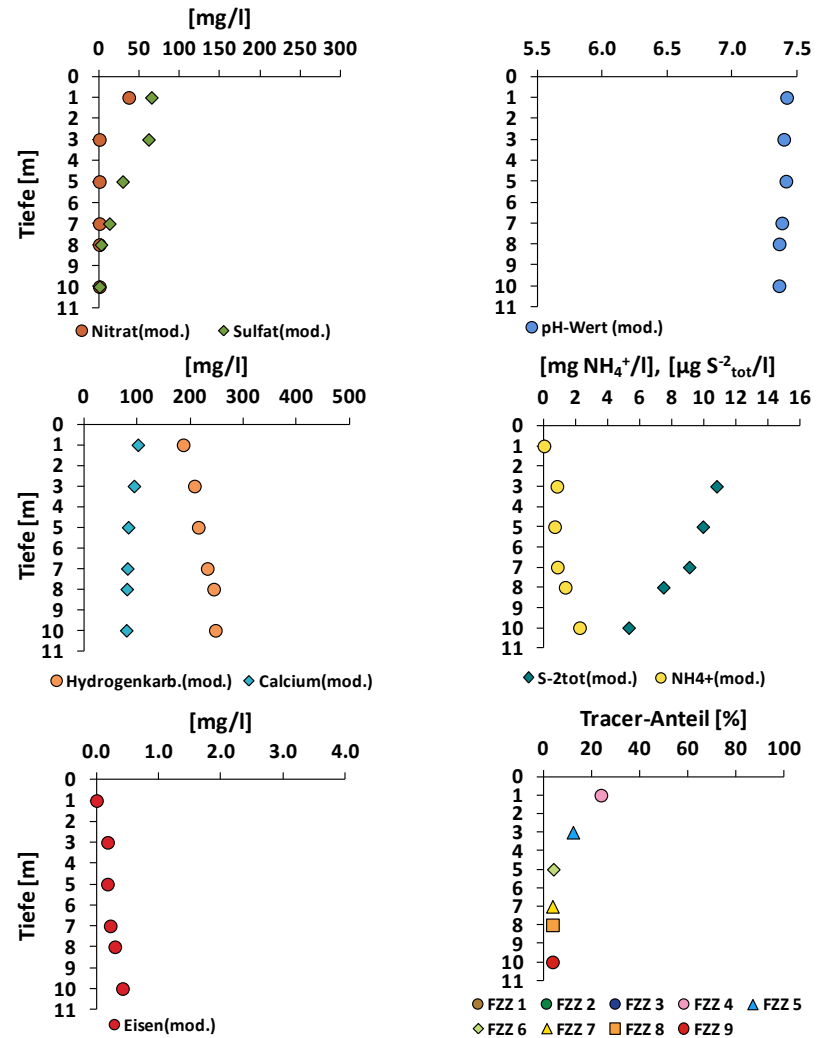


Abb. 7-14: Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1958

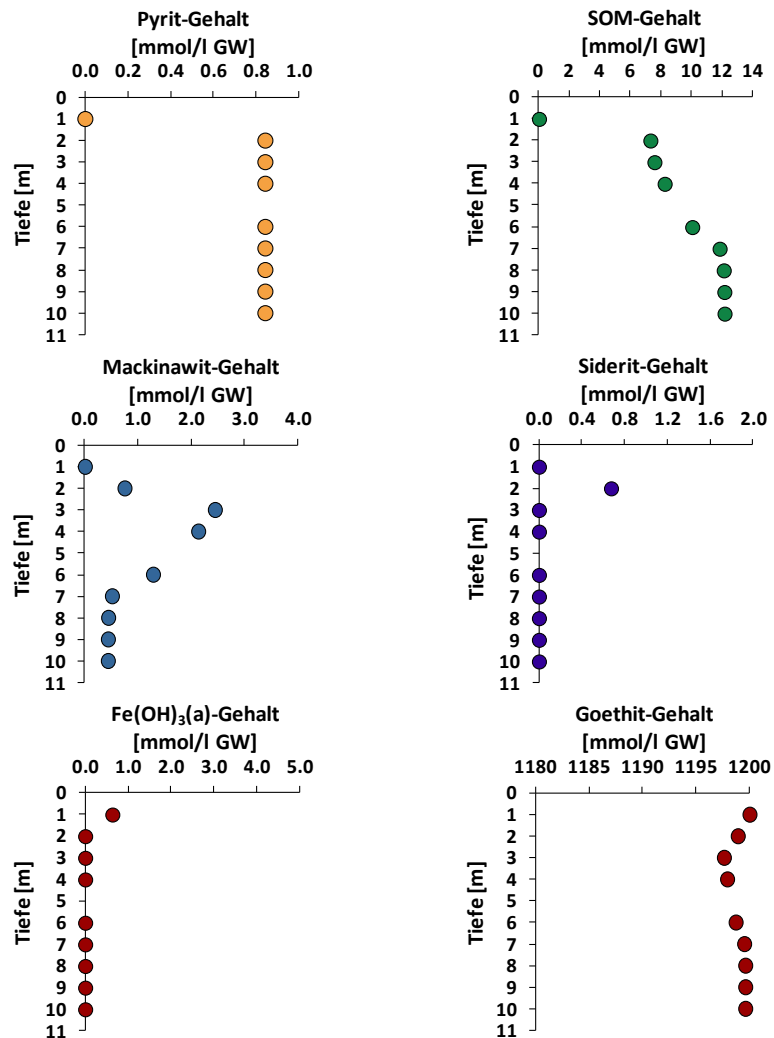


Abb. 7-15: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1958

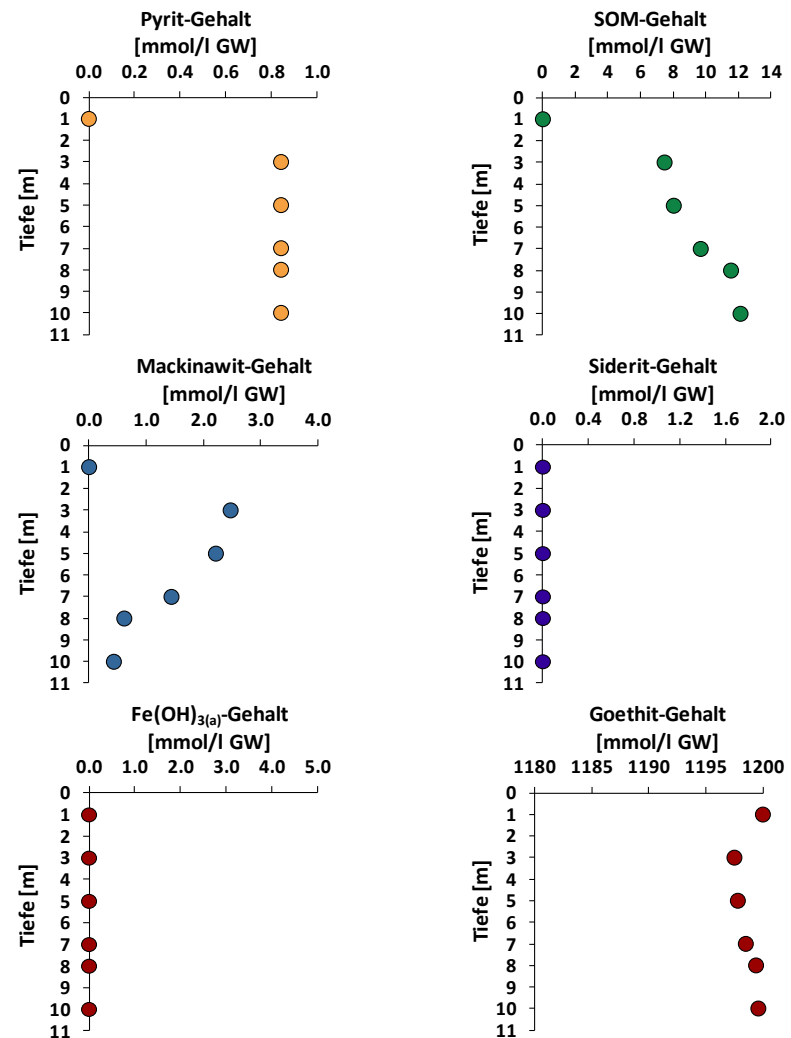


Abb. 7-16: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1958

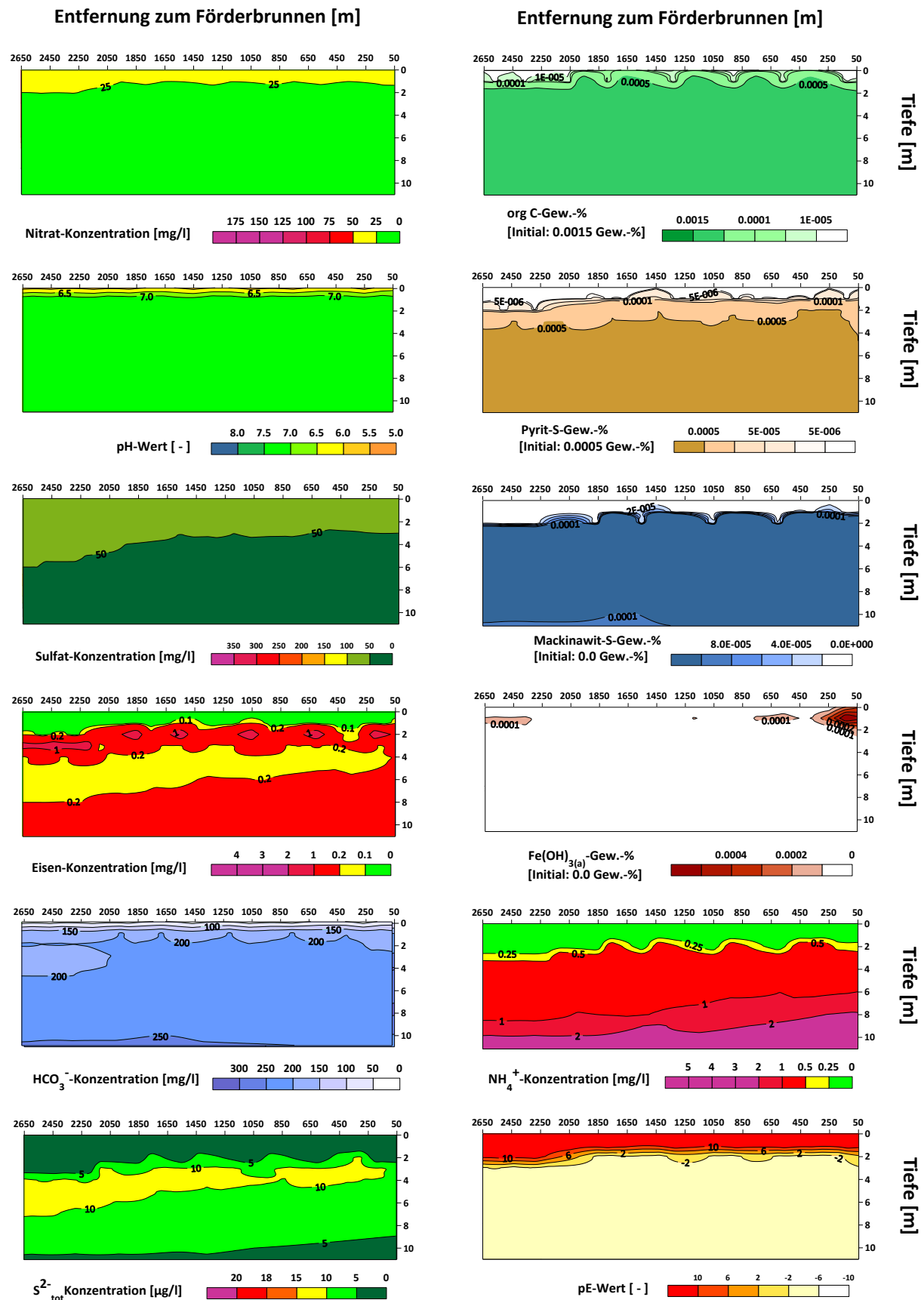


Abb. 7-17: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1958

7.1.4 Im Modelljahr 2008 ablaufende Prozesse

Der Düngemiteleintrag kann durch den Anteil des Tracers für die jeweilige Stromröhre für das Modelljahr 2008 festgestellt werden (Abb. 7-19, Abb. 7-20). Der Tracer-Anteil zeigt den Düngemiteleintrag an. In dem Modellzeitraum von 1980 bis 2000 fand der höchste Düngemiteleintrag statt (siehe Kapitel 6.1), der einem Tracer-Anteil von 100 % entspricht. Im Anstrombereich des Förderbrunnens findet sich dieser höchste Düngemiteleintrag aus dem Modellzeitraum von 1980 bis 2000 in einer Tiefe von 4 m bis 7 m, während in der Mitte des Wassereinzugsgebiets dieser Düngemiteleintrag in einer Tiefe von 5 m bis 8 m auftritt. Oberhalb dieser Tiefenbereiche nimmt der Düngemiteleintrag ab, während unterhalb dieser Tiefen der Düngemiteleintrag durch den langen Fließweg der Stromröhren noch ansteigt.

Im unmittelbaren Anstrombereich des **Förderbrunnens** liegt Nitrat bis zu einer Tiefe von 4 m vor (Abb. 7-19). Die Feststoffphasen für die chemo-lithotrophe Denitrifikation sind in diesem Bereich erschöpft (Abb. 7-21). Der SOM-Gehalt zeigt bis zu einer Tiefe von 4 m eine deutliche Abnahme von den ursprünglichen 13,2 mmol/l-GW. Zusätzlich fällt in dem Bereich $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ aus und die Eisen-Konzentration ist vernachlässigbar gering. Dieser obere Bereich ist durch die bisherigen Düngemiteleinträge oxidiert, so dass lediglich Denitrifikation durch SOM stattfindet, welcher durch die Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt ist. Im reduzierenden Bereich ab 6 m Tiefe zeigt sich ein hoher Anstieg der Sulfat-Konzentration, der auf die Denitrifikation durch Pyrit und Mackinawit zurückzuführen ist. Die hohen Sulfid- und Eisen-Konzentrationen weisen auf eine Bildung von Mackinawit hin. Der Redoxsprung für die Eisen(III)-Reduktion (pE-Wert von 2) liegt im Modelljahr 2008 im Anstrombereich des Förderbrunnens in einer Tiefe von 5 m.

Goethit löst sich unter reduzierenden Bedingungen und ist neben der chemo-lithotropen Denitrifikation die Quelle für Fe^{2+} im Grundwasser. Dieses Fe^{2+} ermöglicht eine spätere Mackinawit-Bildung. Bis zu einer Tiefe von 4 m nimmt der Goethit-Gehalt im Grundwasserleiter ab. Von 4 m steigt der Goethit-Gehalt bis zu einer Tiefe von 10 m an. Dieser Tiefenverlauf des Goethit-Gehalts hat sich seit dem Beginn der Modellierung im Modelljahr 1900 gebildet. In diesem Zeitraum haben sich bis zu einer Tiefe von 4 m oxidierende Bedingungen eingestellt, so dass dadurch kaum Goethit gelöst wird. So ändern sich die Goethit-Gehalte unter oxidierenden Bedingungen langfristig kaum. Hingegen löst sich Goethit unter reduzierenden Bedingungen. Ab einer Tiefe von 6 m unterscheiden sich die Goethit-Gehalte deut-

lich, obwohl reduzierender Bedingungen über den gesamten bisherigen Modellierungszeitraum vorherrschten. Die unterschiedlichen Goethit-Gehalte hängen mit der Sulfat-Konzentration zusammen. Bei Sulfat-Konzentrationen von nahezu 0 mg/l löst sich relativ wenig Goethit. Dies liegt daran, dass wenig Sulfid durch SOM gebildet wird und Mackinawit nicht ausfallen kann. Dadurch stellt sich eher das thermodynamische Gleichgewicht von Fe^{2+} , Fe^{3+} und Goethit ein. Bei der Stromröhre in 10 m Tiefe wird Sulfat auf dem Fließweg zum Förderbrunnen vollständig reduziert. Dadurch stellen sich thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen zwischen Fe^{2+} , Fe^{3+} und Goethit ein, die eine weitere Abnahme des Goethit-Gehalts in der bisherigen Modellzeit verhindert hat.

In der **Mitte des Wassereinzugsgebiets** befindet sich bis zu einer Tiefe von 6 m Nitrat (Abb. 7-20). Die hohe Nitrat-Konzentration von über 100 mg/l zeigt an, dass kaum Nitrat durch SOM umgesetzt wird (Abb. 7-22). Über die Hälfte des Grundwasserleiters hat im Modelljahr 2008 in diesem Bereich das Denitrifikationsvermögen durch Pyrit und Mackinawit verloren. Der Anteil an SOM hat von 13,2 mmol/l-GW auf ungefähr 4 mmol/l-GW in diesem Bereich deutlich abgenommen. In einer Tiefe von 8 m bis 10 m befindet sich der reduzierende Bereich, in dem Nitrat vollständig abgebaut ist, während die Sulfat-Konzentration durch die chemo-lithotropen Denitrifikation auf dem bisherigen Fließweg deutlich ansteigt und eine Sulfid- und Ammonium-Bildung durch SOM stattfindet.

Neben Goethit liegt $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ als weitere Feststoffphase für $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ im Grundwasserleiter vor. Dabei wird $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ unter oxidierenden Bedingungen ausgefällt und wandelt sich langsam zu Goethit um. Diese Umwandlung wird jedoch nicht im Modell berücksichtigt und das gebildete $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ bleibt bestehen. $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ fällt lediglich unter oxidierenden Bedingungen aus und liegt bis zu einer Tiefe von 5 m vor. Dementsprechend befindet sich bis in dieser Tiefe weder Pyrit noch Mackinawit. In einer Tiefe von 1 m liegt trotz oxidierenden Bedingungen kein $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ vor. Dies liegt daran, dass in diesem Tiefenbereich seit Beginn der Modellierung oxidierende Bedingungen vorherrschen. Da die $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ -Konzentration im Löslichkeitsgleichgewicht mit $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ sehr geringe ist, geht eine $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Bildung mit der Oxidation von $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ einher. Somit bildet sich $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ bei der Erschöpfung der chemo-lithotropen Denitrifikation. Wenn die Oxidationsmittel Nitrat oder Sauerstoff nicht vollständig reduziert werden, kann Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert werden und als $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ ausfallen. Diese Reaktion wird durch den Modellaufbau in Zellen und der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts begünstigt. Wenn das Potential zur chemo-lithotropen Denit-

rifikation in einer Zelle aufgezehrt ist, fällt $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ aus. Zu einem früheren oder späteren Zeitpunkt findet dieser Prozess nicht statt. Es bildet sich dann kein weiteres $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ mehr oder geht in Lösung.

In der **2D-Darstellung** liegt der Redoxsprung mit pE-Wert 2 bei einer Tiefe von ungefähr 5 m in der Nähe des Förderbrunnens und 8 m am oberen Einzugsgebietsrand (Abb. 7-23). Die Nitrat-Konzentration beträgt in fast dem gesamten oxidierenden Bereich über 100 mg/l und verschwindet entsprechend des Redoxsprungs bei pE 2 (ungefähr 120 mV). Die chemoorganotrophe Denitrifikation zeigt einen relativ geringen Einfluss an. Im 2D-Schnitt zeigt sich ein starker Gradient bei der Nitrat-Konzentration, da über eine Tiefe von 2 m mehr als 100 mg/l Nitrat abgebaut wird. Diese hohe Denitrifikationsrate ist zum einen durch die Konstruktion der Stromröhren und abhängig, zum anderen liegen in diesen Tiefen hohe Pyrit und Mackinawit-Gehalte vor, die zu einer Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts führen. Dabei kommt in Abb. 7-23 in der Nähe des Förderbrunnens in 4 m Tiefe sowohl Nitrat als auch Pyrit und Mackinawit vor. Entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht treten entweder Nitrat im Grundwasser oder Pyrit und Mackinawit als Feststoffphasen auf, wie zum Beispiel in den Tiefenprofilen dargestellt wird. An diesem Beispiel wird ein Interpolationsfehler des Darstellungsprogramms ersichtlich, dass möglicherweise eine räumliche Ungenauigkeit von ungefähr 1 m in der Tiefe aufweist.

Im Stoffeintrag des Modells befindet sich kein Eisen, so dass Pyrit und Goethit als Eisenquelle dienen. Die Modellbedingungen sind so gewählt, dass sich weder Pyrit noch Goethit im Modell bilden können. Stattdessen werden die Feststoffphasen $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ und Mackinawit im Modell gebildet aus denen im realen Grundwasserleiter Pyrit beziehungsweise Goethit entsteht. Sämtliche Feststoffphasen können sich im Modell lösen und als Eisen-Quelle dienen. Eine zusätzliche Eisen-Senke kann die Förderung von Eisen im Rohwasser sein. Diese einzelnen Reaktionen treten im Grundwasserleiter auf und werden durch das thermodynamische Gleichgewicht kontrolliert. Im PHREEQC-Modell wird jedoch kein Eisen im Rohwasser gefördert (siehe Kapitel 7.1.1), so dass sämtliches Eisen im Grundwasserleiter verbleibt und entsprechend einen Kreislauf bildet (Abb. 7-18). Durch den Düngemiteleintrag läuft die chemo-lithotrophe Denitrifikation ab, die zu einer Reduktion von Nitrat und Oxidation von Pyrit führt. Das freigesetzte $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ wird hauptsächlich als Mackinawit ausgefällt, so dass lediglich ein geringer Anteil als Fe^{2+} im Grundwasser gelöst ist. Zusätzlich kann sich aus dem gelösten Fe^{2+} Siderit bilden. Jedoch zeigt die Modellierung, dass unter den gewählten Bedin-

ungen die Siderit-Bildung quantitativ gering ist und lediglich temporär auftritt. Aus der freigesetzten $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ -Menge bildet sich Mackinawit. Da die Mackinawit-Gehalte wesentlich höher als die Pyrit-Gehalte sind, liegt eine weitere Eisen-Quelle zur Mackinawit-Bildung im Grundwasserleiter vor. Durch die Lösungsreaktion von Goethit unter reduzierenden Bedingungen erfolgt eine Freisetzung von Fe^{3+} , welches zu Fe^{2+} reduziert wird. Dieses Fe^{2+} bildet ebenfalls Mackinawit. $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{a})}$ bildet sich an der Grenze der oxidierenden und reduzierenden Zone. Im Modell erfolgt die $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{a})}$ -Bildung in einer Zelle, wenn durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation Nitrat und Sauerstoff nicht vollständig reduziert werden. Die Pyrit-Gehalte sind zu gering um durch chemo-lithotrophen Denitrifikation die hohen $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{a})}$ -Gehalte im oberen Bereich des Grundwasserleiters zu erklären. Zusätzlich war in diesem oberflächennahen Bereich Mackinawit ebenfalls an der chemo-lithotropen Denitrifikation beteiligt.

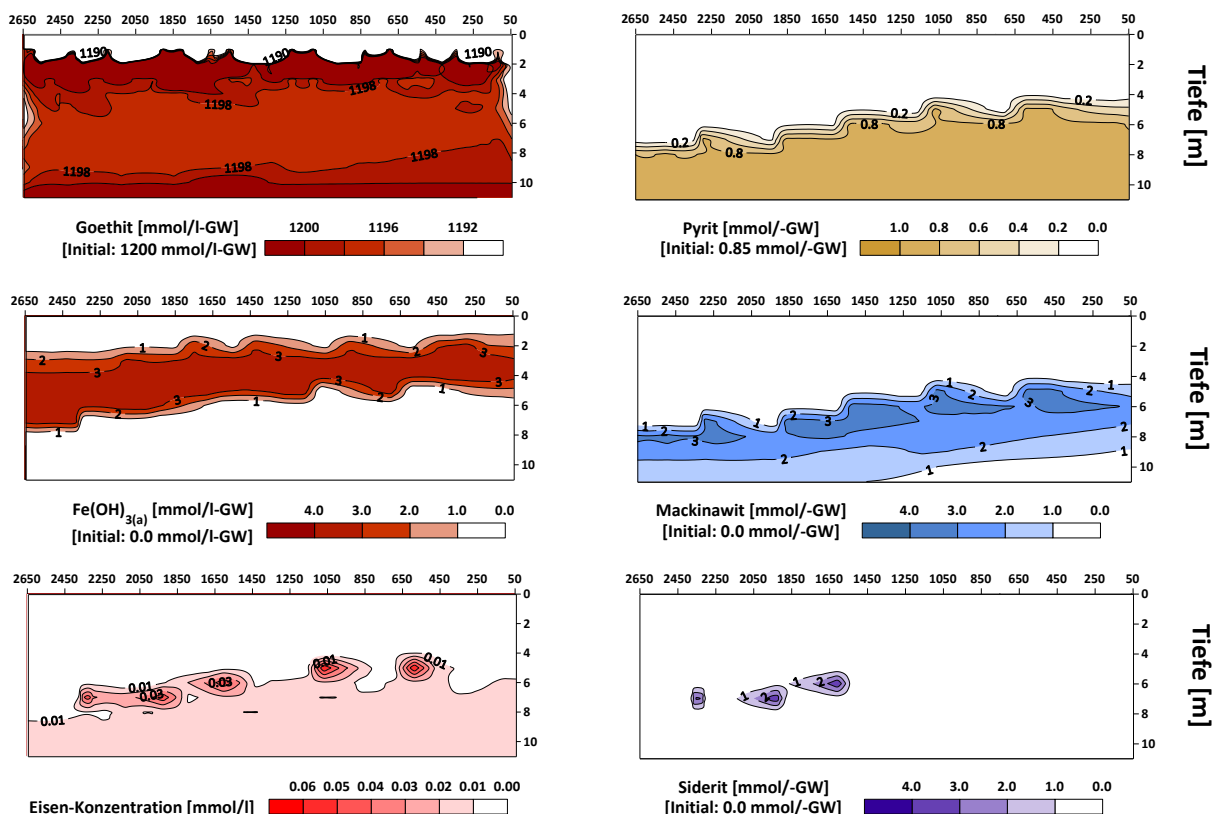


Abb. 7-18: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts von eisenhaltigen Mineralen und Eisen-Konzentration im Grundwasser des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2008

Im PHREEQC-Modell zeigt sich, dass ein Eisen-Kreislauf auftritt. Dabei bildet sich Mackinawit und löst sich durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation. Dabei hängt die

Mackinawit-Bildung von dem Goethit-Gehalt im Grundwasserleiter ab, da dieser ebenfalls zur Mackinawit-Bildung beiträgt. Im Modelljahr 2008 zeigt sich ein Grundwasserleiter, der durch den anhaltenden Düngemiteleintrag einen hohen Anteil des Denitrifikationsvermögens verloren hat. Es bildet sich jedoch mit Mackinawit neues Denitrifikationsvermögen. Dabei verlagert sich das Denitrifikationsvermögen in Richtung der Grundwasser-
sohle.

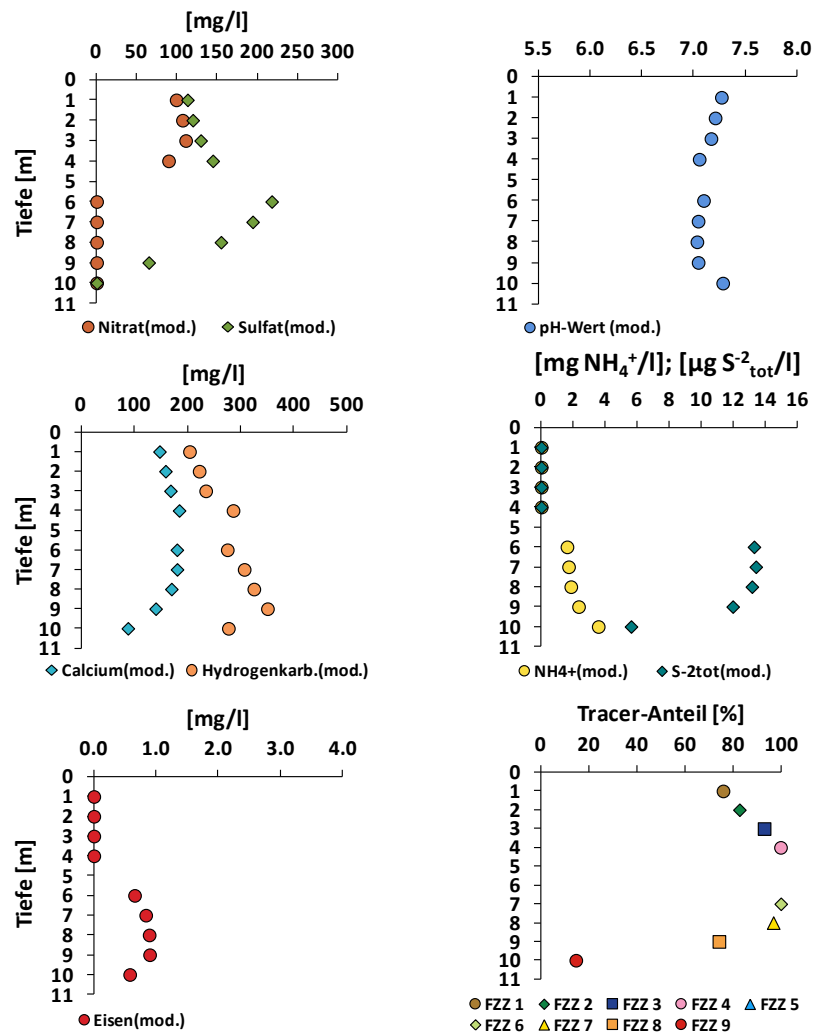


Abb. 7-19: Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells - 2008

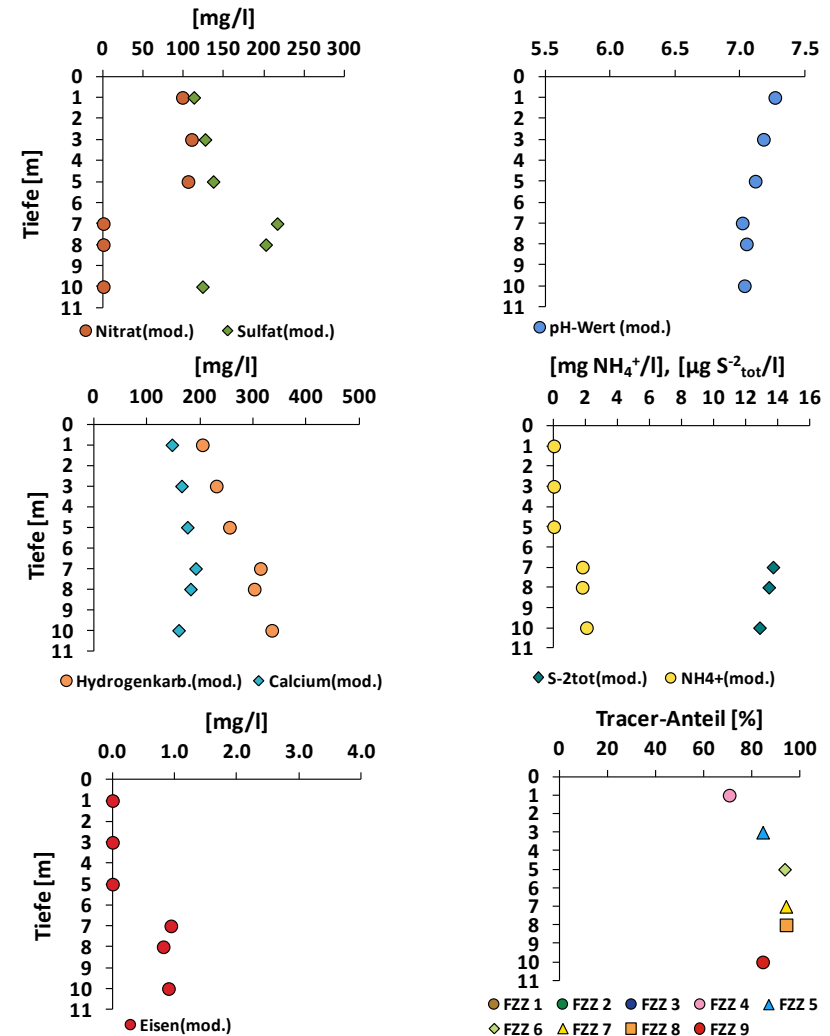


Abb. 7-20: Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells - 2008

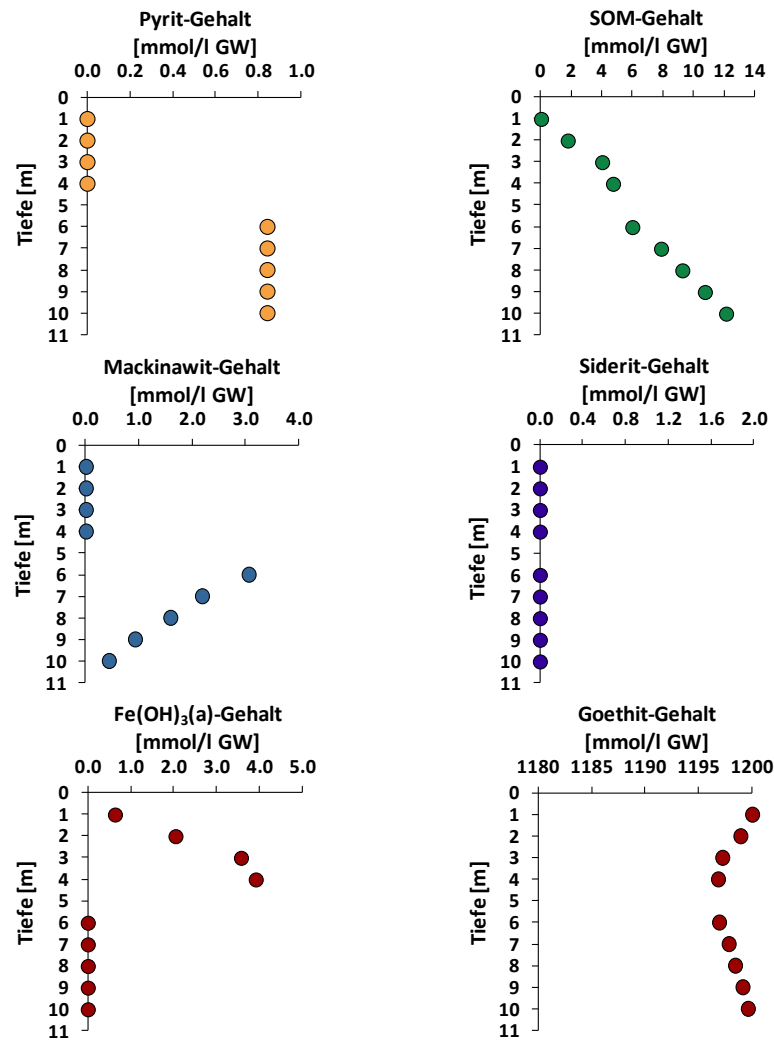


Abb. 7-21: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2008

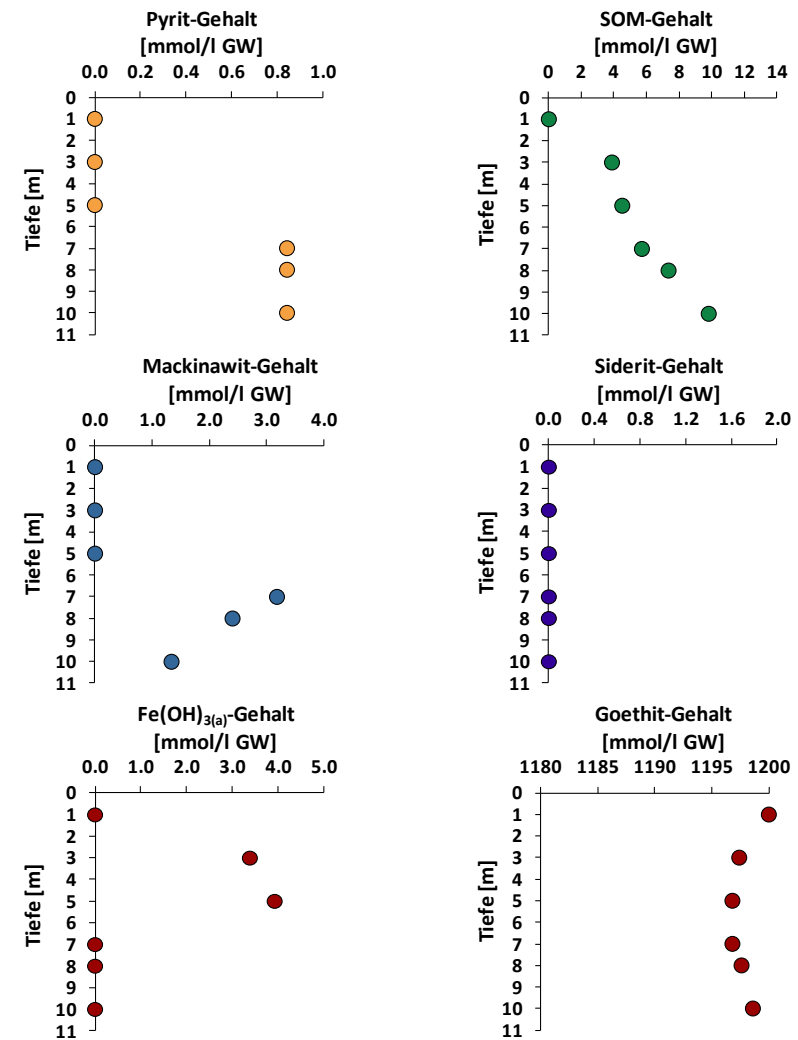


Abb. 7-22: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2008

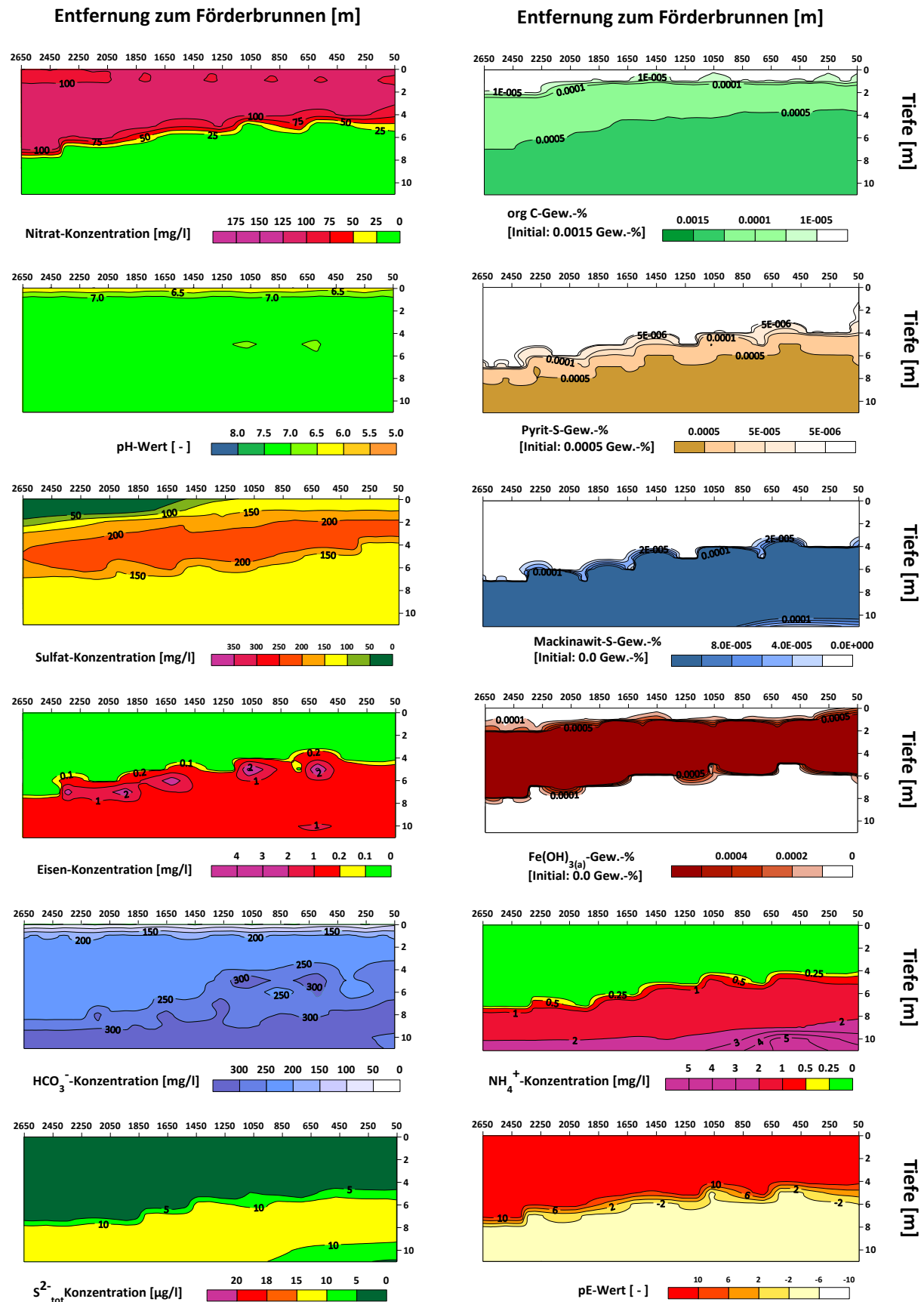


Abb. 7-23: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2008

7.1.5 Im Modelljahr 2058 ablaufende Prozesse

Der Düngemiteleintrag in das Modellgebiet hat sich seit dem Modelljahr 2010 nicht verändert (siehe Kapitel 6.1). Dieser gleichmäßige Düngemiteleintrag über 48 Modelljahre hat fast jede Zelle in dem hydrogeochemischen Modell erreicht. Lediglich in der Stromröhre der Fließzeitzone 9, welche eine Fließzeit von 56 Jahren aufweist, zeigt sich noch ein höherer Düngemiteleintrag, wie der höhere Anteil des Tracers für die Fließzeitzone 9 in einer Tiefe von 10 m im Anstrombereich des Förderbrunnens aufzeigt (Abb. 7-24, Abb. 7-25).

Im unmittelbaren Anstrombereich des **Förderbrunnens** befindet sich Nitrat bis zu einer Tiefe von 6 m. Bis zu diesem Bereich herrschen oxidierende Bedingungen im Grundwasserleiter (Abb. 7-24). Da der Düngemiteleintrag konstant ist, kann an der geringen Abnahme der Nitrat-Konzentration über die Tiefe der Einfluss von SOM auf die unterschiedlichen Fließstrecken festgestellt werden (Abb. 7-26). In einer Tiefe von 7 m bis 10 m liegen reduzierende Bedingungen vor. So zeigt sich anhand der Tracer-Anteile für die Tiefe von 7 m bis 9 m ein gleicher Düngemiteleintrag, der sich in sehr ähnlichen Eisen- und Sulfid-Konzentrationen widerspiegelt. Lediglich die Sulfat-Konzentrationen unterscheiden sich, was wiederum auf die unterschiedlichen Fließzeiten, die chemo-lithotrophe Denitrifikation und die Sulfat-Reduktion von SOM zurückgeht. Im oberen Bereich des Grundwasserleiters finden die Sauerstoff-Reduktion und die chemo-organotrophe Denitrifikation statt, während im unteren Bereich die Sulfat-Reduktion abläuft. Der Redoxsprung der Eisen(III)-Reduktion (von pE-Wert 2 zu pE-Wert -2) befindet sich zwischen 6 m und 7 m.

Der SOM-Gehalt hat im oxidierenden Bereich des Grundwasserleiters deutlich seit dem Modellbeginn im Modelljahr 1900 abgenommen. Bis zu einer Tiefe von 2 m ist SOM vollständig oxidiert. Demensprechend befindet sich dort Sauerstoff - was nicht grafisch dargestellt wird - aus dem Eintrag durch die Bodenzone. Durch die schnelle Reaktionskinetik der von 47,6 mmol/l $O_2(aq)$ im Jahr findet eine vollständige Sauerstoff-Reduktion in der Gegenwart von SOM im Modell statt. Der Bereich von der Grundwasseroberfläche bis zur Tiefe von 2 m hat sämtliche Reduktionsmittel verloren und ist vollständig oxidiert. Zwischen einer Tiefe von 3 m bis zu 6 m erfolgt auf dem Fließweg des Grundwassers eine vollständige Sauerstoff-Reduktion und nachfolgend findet die chemo-organotrophe Denitrifikation statt. Dabei wird durch die Reaktionskinetik 0,16 mmol/l Nitrat im Jahr abgebaut und führt zu einer langsamen Denitrifikation in einer Stromröhre. Die Mengen an umgesetzten SOM in

einer Stromröhre hängen ebenfalls von der gesamten Länge ab. Darauf kann teilweise der tiefenabhängige Unterschied der SOM-Gehalte zurückgeführt werden. Ein weiterer Grund liegt in den unterschiedlichen vorherrschenden Redoxbedingungen in den einzelnen Stromröhren. Dadurch wird entweder Nitrat oder Sulfat durch SOM reduziert, wodurch über den gesamten Modellzeitraum sich ebenfalls unterschiedliche SOM-Gehalte über die Tiefe entwickeln können. Dabei sind die SOM-Gehalte im Modelljahr 2058 relativ gering. Diese unterschiedlichen SOM-Gehalte sind für eine Abnahme der Nitrat-Konzentration über die Tiefe verantwortlich, da ein identischer Düngemiteleintrag für jede Stromröhre vorliegt. Dabei läuft die chemo-organotrophe Denitrifikation noch ab, wenn die chemo-lithotrophe Denitrifikation bereits erschöpft ist. Der jährliche Umsatz an Nitrat ist bei der chemo-organotrophen Denitrifikation wesentlich geringer, erschöpft sich aber erst nach einem längeren Zeitraum.

Die Sulfat-Reduktion findet im reduzierenden Bereich statt. Dabei nimmt die Sulfat-Konzentration stetig mit der Tiefe ab. Zwar werden teilweise höhere Sulfat-Konzentrationen als im oxidierenden Grundwasserleiter berechnet, aber diese erhöhten Sulfat-Konzentrationen können auf die chemo-lithotrophe Denitrifikation zurückgeführt werden. Dabei kann sich Zunahme der Sulfat-Konzentration durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation unterscheiden und hängt vom Anteil von Pyrit (FeS_2) und Mackinawit (FeS) ab. In 10 m Tiefe zeigt sich der Einfluss der Sulfat-Reduktion am deutlichsten, da eine geringere Sulfat-Konzentration als im oxidierenden Bereich auftritt, obwohl ein höherer Düngemiteleintrag und somit eine vergleichsweise hohe Sulfat-Bildung durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation auf dem Fließweg stattfand. Durch die lange Fließzeit erfolgt eine dauerhafte Reduktion von Sulfat. Die Reaktionskinetik beträgt ungefähr 0,08 mmol/l im Jahr. Bei hohen Fließzeiten wird durch die Sulfat-Reduktion eine deutliche Abnahme der Sulfat-Konzentration beobachtet. Teilweise kann die vollständige Reduktion von Sulfat erfolgen. Durch die Sulfat-Reduktion wird Sulfid gebildet, welches Mackinawit bilden kann und im thermodynamischen Gleichgewicht mit Fe^{2+} steht. Durch die Mackinawit-Bildung kann über die Sulfid-Konzentration keine Aussage zur Sulfat-Reduktion getroffen werden.

SOM hat einen hohen Einfluss auf die im Grundwasserleiter ablaufenden hydrogeochemischen Prozesse. So sorgt SOM für eine langanhaltende Reduktion von Sauerstoff, Nitrat und Sulfat.

In der **Mitte des Wassereinzugsgebiets** befindet sich bis zu einer Tiefe von 7 m Nitrat im Grundwasser (Abb. 7-25). Das bedeutet, dass über die Hälfte des Grundwasserleiters oxidiert ist und weder Pyrit, Mackinawit noch Siderit vorliegen (Abb. 7-27). Lediglich die chemo-lithotrophe Denitrifikation läuft dort ab, wobei die SOM-Gehalte im Vergleich zu den Ursprungsgehalten am Beginn der Modellierung deutlich abgenommen haben. Nicht dargestellt ist Sauerstoff, der bis zu einer Tiefe von 2 m auftritt. Der Redoxsprung der Eisen(III)-Reduktion befindet sich bei 7 m Tiefe (Abb. 7-28).

Ab einer Tiefe von 8 m bildet sich NH_4^+ im Grundwasserleiter. Diese Bildung hängt mit reduzierenden Bedingungen im Grundwasserleiter zusammen, erfolgt im Modell aber nicht direkt durch die N_2 -Fixierung durch SOM. Hingegen erfolgt durch die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts unter reduzierenden Bedingungen und dem vorliegendem pH-Wert die NH_4^+ -Bildung. Durch die reduzierenden Bedingungen im Grundwasserleiter läuft im Modell neben der Sulfat-Reduktion noch die NH_4^+ -Bildung ab. In der Regel steigt mit zunehmender Fließzeit des Grundwassers in einer Stromröhre die NH_4^+ -Konzentration an.

In der **2D-Darstellung** reicht die oxidierende Zone von 6 m bis 8 m Tiefe (Abb. 7-28). Die Nitrat-Konzentration liegt entsprechend dem Düngemiteleintrag bei über 75 mg/l für mehr als die Hälfte der gesamten Mächtigkeit des Grundwasserleiters. Dementsprechend hat der Grundwasserleiter über die Hälfte des ursprünglichen Pyrit-Gehalts durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation verloren. Hingegen tritt SOM, wie an den org. C-Gew-% ersichtlich wird, ab einer Tiefe von 2 m bis 4 m bis zur Sohle des Grundwasserleiters auf. Jedoch hat der SOM-Gehalt über den bisherigen Modellzeitraum über die gesamte Mächtigkeit durch Sauerstoff-Reduktion, Denitrifikation und Sulfat-Reduktion abgenommen. Dabei erfolgt vor allem ein durchgängig hoher Sulfat-Eintrag durch atmosphärische Depositionen. Dieses eingetragene Sulfat geht mit anderen Feststoffphasen keine weitere Reaktion ein, so dass mit SOM ein einziger Reaktionspartner vorliegt. Dadurch findet eine anhaltende Oxidation von SOM im reduzierenden Bereich statt, die zu seinem Abbau führt. Durch die chemo-organotrophe Denitrifikation erfolgt eine Abnahme der Nitrat-Konzentration in der oxidierenden Zone. Zwar ist der Umsatz gering, kann aber dennoch die chemo-lithotrophe Denitrifikation ergänzen. Dabei nimmt mit der Abnahme des Pyrit- und Mackinawit-Gehalts im Grundwasserleiter der Anteil der chemo-organotrophen Denitrifikation an der gesamten Denitrifikation zu. Durch die Sauerstoff-Reduktion, welche eher als die Denitrifikation

abläuft, erfolgt ein vollständiger Verbrauch des SOM-Gehalts im Grundwasserleiter, so dass keine Reduktionsmittel im Grundwasserleiter vorliegen.

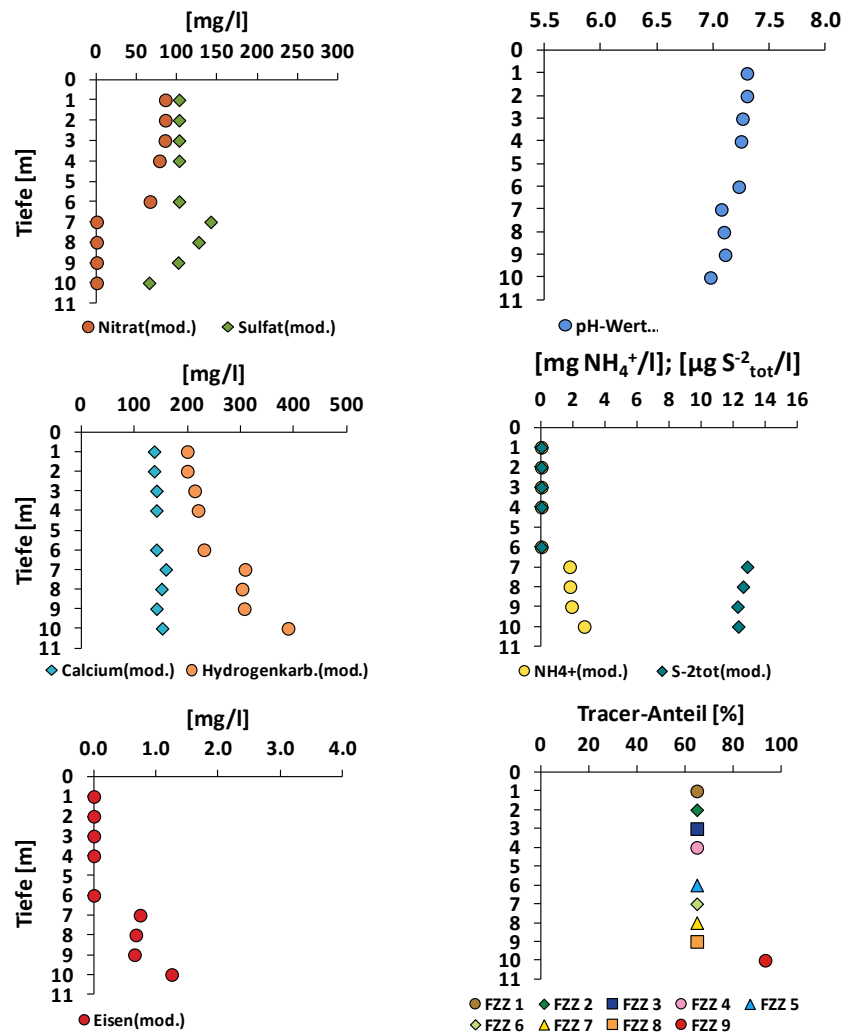


Abb. 7-24: Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2058

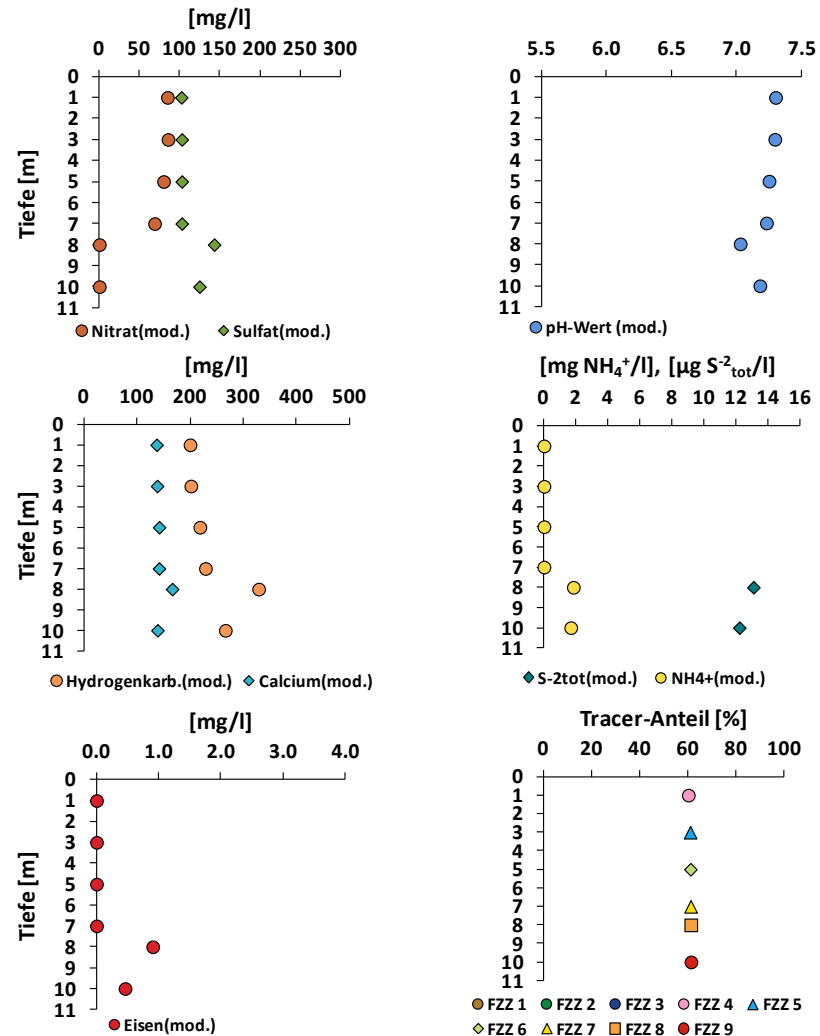


Abb. 7-25: Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2058

7. Generische Modelle

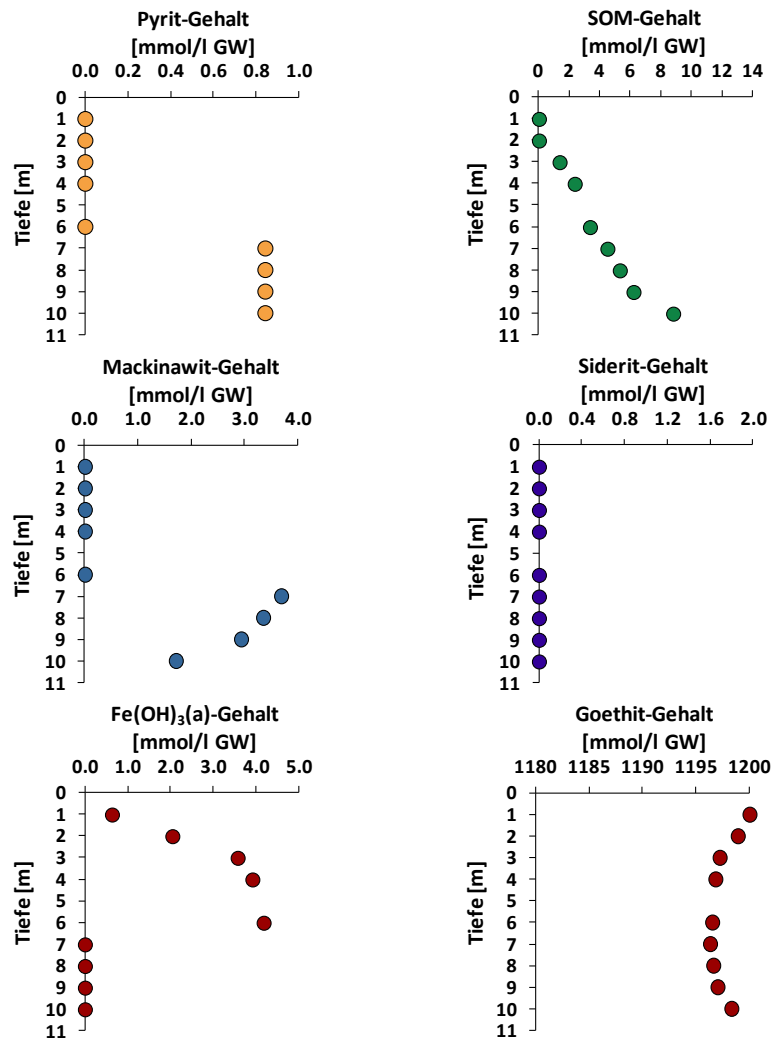


Abb. 7-26: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2058

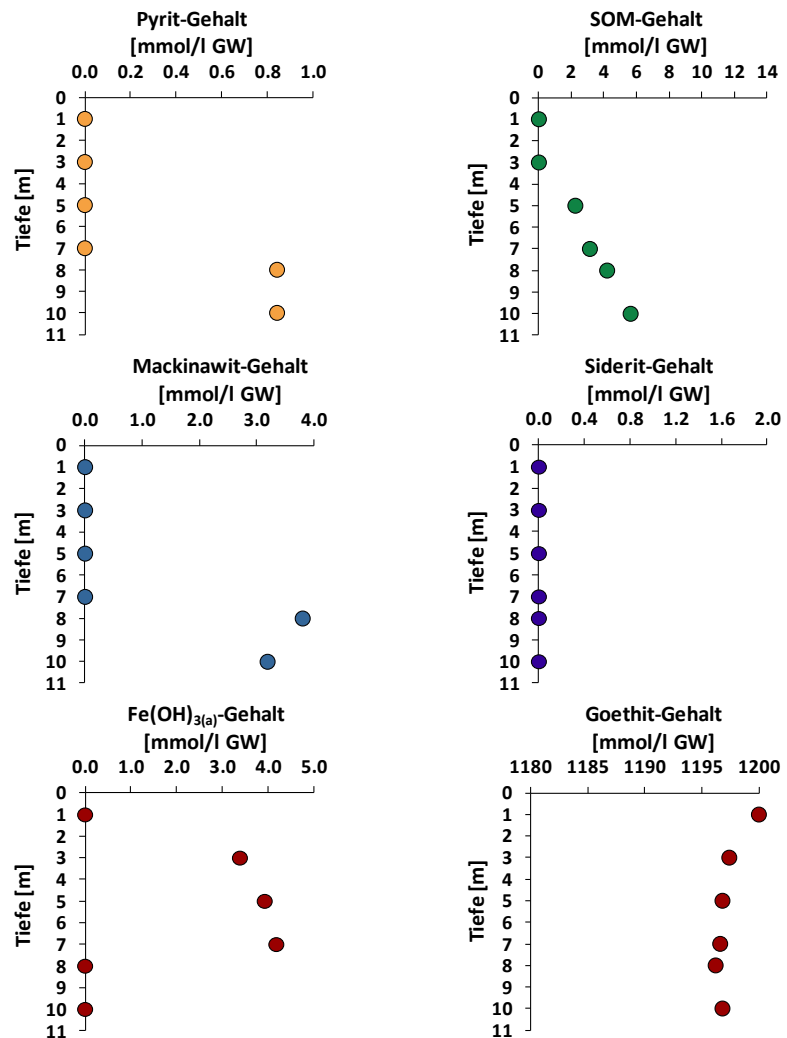


Abb. 7-27: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2058

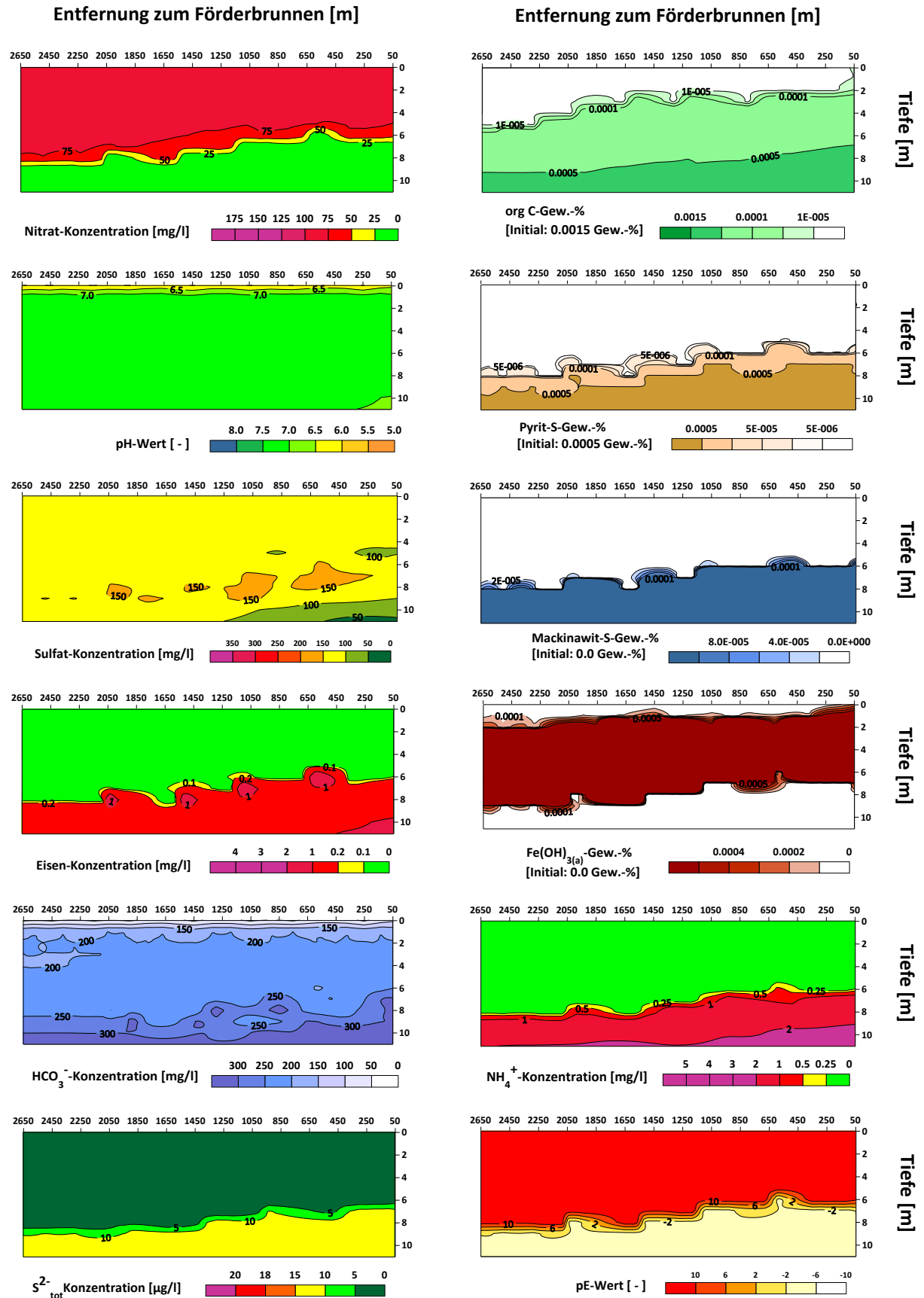


Abb. 7-28: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2058

7.1.6 Zusammenfassung der PHREEQC-Modellierungsergebnisse

Bei der Betrachtung einzelner hydrogeochemischer Prozesse für die Modelljahre 1958, 2008 und 2058 wird deutlich, dass immer mehrere hydrogeochemische Prozesse miteinander ablaufen. Durch stöchiometrische Reaktionsgleichungen (vgl. Kapitel 4) kann der Eindruck entstehen, dass einzelne Spezies in einem linearen Zusammenhang stehen. Das ist in der Regel nicht zutreffend, da einzelne Spezies an mehreren Prozessen teilnehmen. Zum Beispiel hängt die Nitrat-Konzentration von der chemo-lithotrophen und der chemo-organotrophen Denitrifikation ab, die bei unterschiedlichen hydrogeochemischen Bedingungen im Grundwasserleiter ablaufen. Zusätzlich ändert sich durch die chemo-lithotrophen und der chemo-organotrophen Denitrifikation der pH-Wert, die Hydrogenkarbonat-, Eisen- und Sulfat-Konzentration, wobei diese Parameter durch weitere hydrogeochemische Prozesse beeinflusst werden. Für eine grobe Abschätzung des Einflusses von chemo-lithotrophen und chemo-organotrophen Denitrifikation müssen stets mehrere Spezies miteinander betrachtet werden, da in einem Grundwasserleiter mehrere hydrogeochemische Prozesse gleichzeitig ablaufen.

Die Konzentrationen im Grundwasser und die Stoffgehalte im Feststoffgerüst in den dargestellten Tiefenprofilen können dabei nicht als Schablone für einen bestimmten Prozess genutzt werden, da diese in einem Modell von bekannten Eingangsparametern wie z.B. Düngemiteleintrag, Reaktionskinetik, Pyrit-, Mackinawit-, Siderit- und SOM-Gehalt unter homogenen Bedingungen abhängen. Für ein reales System liegt häufig dieses Wissen über diese einzelnen Eingangsparameter nicht oder nur teilweise vor. Die hier dargestellten Modellergebnisse beschreiben spezifisch für die vorgegebenen Bedingungen und Parameter den hydrogeochemischen Prozessablauf.

Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung für Nitrat-Konzentration von 50 mg/l wird rechnerisch unter den gegebenen Modellannahmen im Rohwasser erst im Modelljahr 2055 überschritten, während der Grenzwert der Trinkwasserverordnung für andere Spezies-Konzentrationen dauerhaft unterschritten wird (siehe Kapitel 7.1.1). Aus den Modellergebnissen geht hervor, dass die Nitrat-Konzentration im Rohwasser ansteigt, obwohl der Nitratreintrag in den Grundwasserleiter zurückgeht. Durch die Denitrifikation verliert der obere Bereich des Grundwasserleiters zuerst das Nitratabbauvermögen. Dadurch erschöpft sich die Denitrifikation in den oberflächennahen Stromröhren mit geringer Verweilzeit,

während in Stromröhren mit hoher Verweilzeit Nitrat vollständig abgebaut wird. Die Nitrat-Konzentration im Rohwasser mischt sich aus diesen verschiedenen Grundwässern. Wenn im oberflächennahen Grundwasserleiter das Nitratabbauvermögen über einen hohen Tiefenbereich erschöpft ist, kann es vorkommen, dass selbst bei Rückgang des Nitratreintrags die Nitrat-Konzentration im Rohwasser nicht absinkt.

Ohne weitere Kenntnisse über die hydrogeochemische Beschaffenheit des Grundwasserleiters sind die Prozesse der chemo-lithotropen Denitrifikation und der Sulfat-Reduktion nicht aus dem Verlauf der Sulfat-Konzentration im Rohwasser erkennbar. Erst mit Kenntnissen über die hydrogeochemische Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit und der Stoffgehalte im Feststoffgerüst des Grundwasserleiters, sowie der Berücksichtigung der Grundwasserströmung kann die Sulfat-Konzentration im Rohwasser verstanden werden. Jedoch hängt diese Betrachtung der Prozesse von der Grundwasserströmung ab, welche im PHREEQC-Modell lediglich auf neun repräsentative 1D-Stromröhren basiert. Im PHAST-Modell wird die Grundwasserströmung wesentlich realitätsnaher umgesetzt, so dass in dem entsprechenden Kapitel (siehe Kapitel 7.2) diese hydrogeochemischen Prozesse genauer betrachtet werden können und aussagekräftiger sind.

Viele hydrogeochemische Prozesse wie zum Beispiel Denitrifikation, Sulfat-Reduktion, Mackinawit-Bildung oder das Einstellen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts sind miteinander verknüpft. Dabei treten Systeme auf, die eine Art Kreislauf in einem Grundwasserleiter darstellen. Dies tritt vor allem für die Elemente Eisen und Schwefel auf, die durch redoxensitive Spezies Feststoffphasen bilden und in Lösung gehen. Neben den Sulfateintrag in den Grundwasserleiter ist die chemo-lithotrophe Denitrifikation eine weitere Quelle für Sulfat im Grundwasser. Durch die Sulfat-Reduktion bildet sich Sulfid, dass Mackinawit bilden kann. Dieser Mackinawit wird durch Nitrat oxidiert und bildet Sulfat. Somit liegt ein Schwefel-Kreislauf im Grundwasserleiter vor. Für Eisen liegt ebenfalls ein Kreislauf vor, der durch die Lösungsreaktion von Goethit unter reduzierenden Bedingungen startet. Dabei entsteht im Grundwasser gelöstes $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, welches Mackinawit oder Siderit bildet. Durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation erfolgt je nach vorherrschenden Bedingungen ein erneuter Durchgang als gelöstes Fe^{2+} mit anschließender Mackinawit- oder Siderit-Bildung oder eine Redoxreaktion zu Fe^{3+} und zur Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{a})}$. Diese Kreisläufe werden erst mit der hydrogeochemischen Modellierung deutlich dargestellt, während in einem realen System diese Prozesse schwer messbar und einsehbar sind. Dadurch ermöglicht die hydro-

geochemische Modellierung als Werkzeug ein tieferes Prozessverständnis das die Interpretation von analytischen Messungen sehr schwer erreichbar wäre.

Um die Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit und der Stoffgehalte im Feststoffgerüst in einem Grundwasserleiter zu verstehen, müssen Kenntnisse über die zeitliche Entwicklung des Rohwassers mit der zeitlichen Entwicklung von mehreren Grundwassermessstellen kombiniert werden. Nur so können hydrogeochemische Prozesse in einem Einzugsgebiet erkannt und verstanden werden.

7.2 Reaktive Stofftransportmodellierung mit PHAST

Der reaktive Stofftransport setzt sich aus aneinander gekoppelten hydrogeochemischen und geohydraulischen Berechnungen zusammen. Die ablaufenden hydrogeochemischen Prozesse in einem Grundwasserleiter werden bei dem PHREEQC-Modell ausgewertet, während die Grundwasserströmung und der Stofftransport mit sehr starker Vereinfachung berücksichtigt werden. Das Programm PHAST verbindet die Grundwasserströmung mit den hydrogeochemischen Prozessen durch den Stofftransport für einen Grundwasserleiter und ermöglicht eine räumliche Darstellung des Zusammenwirkens von Grundwasserströmung und hydrogeochemischen Prozessen. Dabei wird die PHAST Version 2.2.5314 verwendet (Parkhurst et al. 2010). Für das PHAST-Modell wird, soweit es durch das Rechenprogramm möglich ist, der gleiche hydrogeochemische und geohydraulische Modellaufbau wie für das PHREEQC-Modell verwendet, um die Ergebnisse der Modellierungen mit beiden Rechenprogrammen zu vergleichen.

Das Grundwasserströmung wird für stationären Bedingungen berechnet und zeigt einen globalen Wasserbilanzfehler von $5,6 \cdot 10^{-9} \%$ an (Tabelle 7-1). Weitere **Bilanzfehler** für das gesamte Modellgebiet von chemischen Elementen und der Ladung, die in dem Stofftransport- und hydrogeochemische Reaktionsmodell auftreten, sind durch den geringen Fehler vernachlässigbar (Tabelle 7-1). Die Bilanzierung von einzelnen Spezies ist mit dem Programm nicht möglich. Bilanziert wird die Abweichung der Element-Konzentration zwischen Eintrag und Austrag, die durch Lösungs- und Fällungsreaktionen, sowie der Förderung von Rohwasser und Abfluss in den Vorfluter im gesamten Modellgebiet auftritt. Anhand von vier ausgewählten Zeitpunkten zeigt sich eine maximale Abweichung des abso-

110

luten Betrags im gesamten Modellgebiet von ungefähr $3,5 * 10^{-6} \%$ im Modelljahr 2018 bei dem Element Eisen. Dieser Fehler ist vernachlässigbar und hat keinen Einfluss auf den Eisen-Kreislauf im Modell. Für andere verwendete Elemente und die Ladungsbilanz liegt der globale Bilanzfehler wesentlich geringer und hat ebenfalls keine Auswirkungen auf die Modellierungsergebnisse.

Tabelle 7-1: Globaler Bilanzfehler der Strömung und der chemischen Elemente des 3D-reaktiven Stofftransportmodells zu ausgewählten Modellierungsschritten des PHAST-Modells

Globaler Bilanzfehler [%]	1901	1958	2018	2068
Wasserbilanz	$5,6 * 10^{-9}$	$5,6 * 10^{-9}$	$5,6 * 10^{-9}$	$5,6 * 10^{-9}$
Wasserstoff	$-1,0 * 10^{-7}$	$9,4 * 10^{-8}$	$2,8 * 10^{-8}$	$2,9 * 10^{-8}$
Sauerstoff	$8,8 * 10^{-8}$	$1,5 * 10^{-7}$	$1,6 * 10^{-7}$	$1,4 * 10^{-7}$
Kohlenstoff	$1,2 * 10^{-7}$	$2,6 * 10^{-7}$	$2,8 * 10^{-7}$	$2,6 * 10^{-7}$
Calcium	$6,6 * 10^{-8}$	$2,4 * 10^{-7}$	$2,6 * 10^{-7}$	$2,5 * 10^{-7}$
Chlor	$-1,0 * 10^{-7}$	$3,3 * 10^{-8}$	$-4,5 * 10^{-9}$	$3,5 * 10^{-9}$
Eisen	$2,0 * 10^{-7}$	$4,2 * 10^{-7}$	$-3,5 * 10^{-6}$	$8,6 * 10^{-6}$
Stickstoff	$2,3 * 10^{-8}$	$2,2 * 10^{-8}$	$-7,7 * 10^{-9}$	$1,0 * 10^{-9}$
Natrium	$1,8 * 10^{-8}$	$2,5 * 10^{-8}$	$-4,9 * 10^{-9}$	$3,7 * 10^{-9}$
Schwefel	$-1,1 * 10^{-9}$	$-1,6 * 10^{-7}$	$1,6 * 10^{-9}$	$1,6 * 10^{-8}$
Ladung	$1,6 * 10^{-7}$	$7,7 * 10^{-8}$	$2,4 * 10^{-7}$	$2,9 * 10^{-7}$

Das Grundwasser fließt von der dargestellten Grundwasseroberfläche zu einem Förderbrunnen mit der Förderrate von $1,0 \text{ Mio m}^3/\text{a}$ oder zu einem Vorfluter am linken Modellrand (Abb. 7-29). Der Modellzeitraum umfasst 168 Modelljahre und erstreckt sich von dem Modelljahr 1900 bis zum Modelljahr 2068. Die Anfangsparameter und der Aufbau des PHAST-Modells werden in Kapitel 6.6 und Kapitel 6.7 behandelt. Die **Standrohrspiegelhöhen** variieren entsprechend der Grundwasserströmung zwischen 10,0 m am Vorfluter bis 16,2 m am Modellrand. Der Förderbrunnen zeigt in seiner direkten Umgebung einen Absenkungstrichter von ungefähr 1 m Eintiefung.

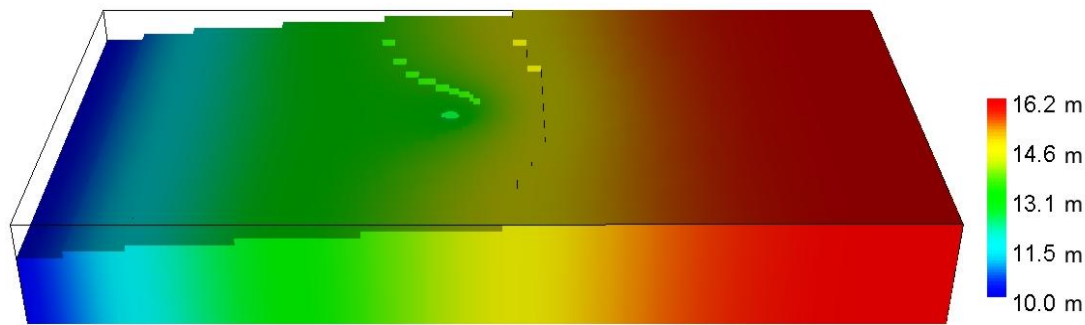


Abb. 7-29: Standrohrspiegelhöhen im Modellgebiet des PHAST-Modells

Zur Bestimmung der Größe des Wassereinzugsgebiets und dessen mittlerer Fließzeit wird dem Grundwassermodell ein virtueller, idealer und nicht reaktiver **Tracer** über die Grundwasserneubildung hinzugegeben. Insgesamt wird 2,7 kg an Tracer über die Fläche des gesamten Modellgebiets eingetragen. Der Tracer wird lediglich im Modelljahr 1903 einmalig zugegeben. Im gesamten Modellzeitraum von 168 Jahren werden 1,0 kg des Tracers über den Förderbrunnen und 1,7 kg über den Vorfluter aus dem Modellgebiet getragen. Im Grundwasserleiter befinden sich nach 168 Jahren insgesamt 40 µg des eingetragenen Tracers. Das Wassereinzugsgebiet nimmt nach der Tracer-Methode ungefähr 37 % der gesamten Modelloberfläche ein. Dies entspricht einem Flächeninhalt von ungefähr 6,7 km². Im Vergleich zum PROCESSING MODFLOW-Modell, auf dem das PHREEQC-Modell aufbaut, ist der Flächeninhalt mit 6,9 km² vergleichbar groß. Zur Ermittlung der mittleren Fließzeit des Einzugsgebiets wird der kumulative Traceraustrag des Förderbrunnens in Abhängigkeit des Tracereintrags und des Traceraustrags über den Vorfluter berechnet (Abb. 7-30). Die mittlere Fließzeit, bei der 50 % des Tracers gefördert werden, liegt im Modelljahr 1916 und beträgt somit 13 Jahre. Die Fließzeit bei der 99 % des Tracers ausgetragen wird, liegt im Modelljahr 2001 und beträgt 98 Jahre. Im Vergleich mit dem PROCESSING MODFLOW-Modell (mittlere Fließzeit von 19,6 Jahren, maximale Fließzeit von 70 Jahren) liegen deutliche Abweichungen vor. Die Methodik zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit und der Einzugsgebietsgröße unterscheidet sich, da für PHAST ein nichtreaktiver Stofftransport durchgeführt wird und die PMPATH-Methode (particle tracking) von PROCESSING MODFLOW verwendet wird. Bei der PMPATH-Methode wird keine Dispersion berücksichtigt, so dass diese Unterschiede zwischen PHAST- und dem PROCESSING MODFLOW-Modell systematisch sind. Dennoch ist die Grundwasserströmung zwischen beiden Modellen vergleichbar, wie an der Größe des Einzugsgebiets ersichtlich wird.

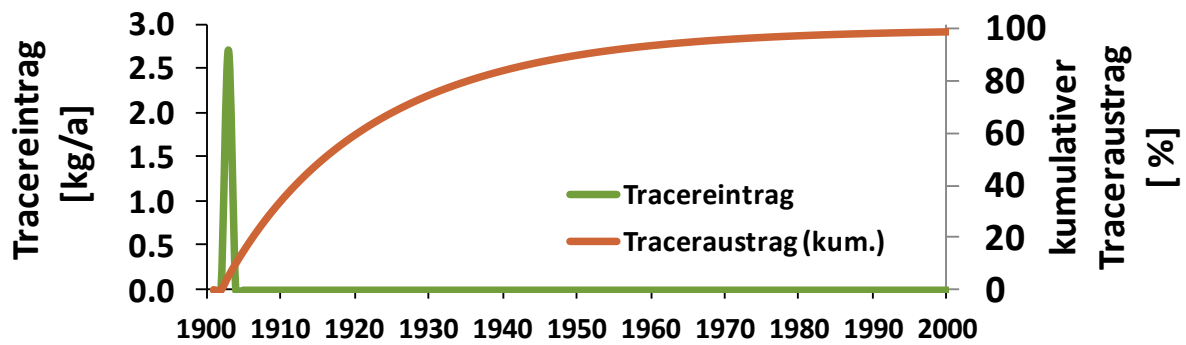


Abb. 7-30: Tracereintrag über die Grundwasserneubildung und dem kumulativen Anteil des Traceraustrags durch den Förderbrunnen

Das PHAST-Modell verknüpft hydrogeochemische Prozesse mit einem Stofftransport in einem Grundwasserströmungsmodell. Das Zusammenwirken von hydrogeochemischen Prozessen in einem Grundwasserleiter wird im PHREEQC-Modell beschrieben (siehe Kapitel 7.1.3, 7.1.4 und 7.1.5). Da hydrogeochemische Prozesse ebenfalls vom Stofftransport und von der Grundwasserströmung abhängen, wird dieses Zusammenwirken im 3D-Raum und der Zeit vor allem mit dem Programm PHAST betrachtet. Ein Problem liegt in der **Darstellung der hydrogeochemischen Prozesse**, da der Einfluss der Grundwasserströmung nicht direkt aus Abbildungen einzelner Jahre ersichtlich wird. Dafür wird die Aneinanderreihung von vielen Jahren benötigt, die in Papierform nicht umgesetzt werden kann. Auf der beiliegenden DVD liegen Filme der Ergebnisse des PHAST-Modells vor, die die Entwicklung der einzelnen Spezies-Konzentrationen im Grundwasser und der Stoffgehalte im Feststoffgerüst während des gesamten Modellzeitraums darstellen.

Es erfolgt der Vergleich der modellierten Grundwasserbeschaffenheit und der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells mit dem PHREEQC-Modell. Durch einen direkten Vergleich der Ergebnisse kann die Zuverlässigkeit für hydrogeochemische Prozesse von PHAST eingeschätzt und bewertet werden. Zugleich wird der Einfluss der Grundwasserströmung und des Stofftransports ersichtlich. Es werden die gleichen Modelljahre betrachtet und miteinander verglichen. Die dargestellte Beschaffenheit der Grundwassermessstellen über die Tiefe entspricht der räumlichen Lage der Grundwassermessstellen des PHREEQC-Modells. Die Grundwassermessstellen befinden sich in einer Entfernung von 50 m und 1400 m vom Förderbrunnen. Die dargestellten Ergebnisse der Grundwasserbeschaffenheit und den Stoffgehalten des Feststoffgerüsts erfolgen wie im PHREEQC-Modell für die Modelljahre 1958, 2008 und 2058. Zusätzlich erfolgt zu den Zeitpunkten eine räumliche Darstellung der Grundwasserbeschaffenheit und den Stoffgehalten des Feststoffgerüsts. Weitere

Darstellungen im Zeitraum von 10 Jahren befinden sich in Anhang 2. In der räumlichen Darstellung werden mehrere Isoflächen verwendet. Isoflächen verbinden Punktdaten mit der gleichen Konzentration oder Gehalten zu Flächen im dreidimensionalen Raum. So besitzt jede dargestellte Fläche die gleiche Spezies-Konzentration oder den gleichen Stoffgehalt des Feststoffgerüsts. In der beistehenden Legende wird die Anzahl, Farbe und Konzentration bzw. Gehalt der möglichen Isolinien dargestellt. Die Anzahl der Isolinien entspricht der Anzahl, der in der Legende auftretenden Werte. Mit mehreren Isoflächen kann zusätzlich die Entwicklung der Konzentration oder des Gehalts im Raum dargestellt werden. Zusätzlich wird eine weitere Darstellungsmethode für die Abbildungen verwendet, die die Veränderung der Spezies-Konzentration und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts besser als die Isoflächen darstellt, aber die Darstellung der räumlichen Ausbreitung der Spezies-Konzentration und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts begrenzt.

Im PHAST-Modell tritt numerische Dispersion auf (siehe Kapitel 6.7), da das Kriterium der Peclet-Zahl nicht eingehalten wird. Diese numerische Dispersion führt zu einer fehlerhaften Einschätzung des Stofftransports, so dass die gelösten Stoffe im Grundwasserleiter schneller transportiert werden und somit den Gradienten des Konzentrationsanstiegs im Modell senken. Dabei ist noch nicht vollständig geklärt, wie sich die numerische Dispersion auf hydrogeochemische Prozesse auswirkt. So kann durch den unterschiedlichen Stofftransport, die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts in den einzelnen Zellen des Modells verzerrt werden. Jedoch werden durch die numerische Dispersion die hydrogeochemischen Prozesse an sich nicht gestört, so dass es lediglich zu kleinen numerischen Abweichungen der Spezies-Konzentrationen und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts kommen sollte.

7.2.1 Rohwasserbeschaffenheit

Die Darstellung der Rohwasserbeschaffenheit ist im PHAST-Modell aufwändiger als im PHREEQC-Modell. Die im PHAST-Modell verwendete Rohwasserbeschaffenheit zeigt lediglich die Element-Konzentration an. Für die Bewertung von langzeitlichen Auswirkungen von Denitrifikation ist dies jedoch unzureichend, weswegen für das Modell eine zweite Darstellungsmethode verwendet wird, die die Spezies-Konzentration darstellt. Zuerst wird für beide Methoden die Element-Konzentration miteinander verglichen und danach wird die Spezies-Konzentration der zweiten Darstellungsmethode ausgewertet.

Die Umsetzung des Förderbrunnens befindet sich im PHAST-Modell noch in der Entwicklung, weswegen die Darstellung der Rohwasserbeschaffenheit auf die Konzentration der geförderten Elemente beschränkt ist. Eine Unterteilung von Stickstoff in verschiedene Spezies wie z.B. NO_3^- , NO_2^- , N_2 und NH_4^+ ist mit der eingebauten Funktion derzeit nicht möglich. Weiter stehen die ermittelten Ergebnisse nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht, so dass vergleichsweise hohe Nitrat- und Eisen-Konzentrationen auftreten können, obwohl diese sich im thermodynamischen Gleichgewicht gegenseitig ausschließen. Um die Entwicklung der Spezies(aq) in dem Rohwasser darzustellen, wird im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modell feiner diskretisiert (10 m * 10 m * 1 m). Durch den Mittelwert der Spezies-Konzentration in diesen diskretisierten Zellen wird eine Rohwasserbeschaffenheit aus dem modellierten Grundwasser über die gesamte Tiefe des Förderbrunnens dargestellt. Mit dem Mittelwert werden oxidierende und reduzierende Bedingungen des Grundwassers miteinander berechnet, so dass die Rohwasserbeschaffenheit aus dem modellierten Grundwasser ebenfalls nicht im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Zusätzlich treten Spezies im Rohwasser auf, die sich entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht gegenseitig ausschließen, wie Nitrat und Ammonium. Für eine weitere Verwendung der Rohwasserbeschaffenheit aus dem modellierten Grundwasser (Abkürzung in der Abbildung: mod. GW) erfolgt zuerst der Vergleich mit der ausgegebenen Rohwasserbeschaffenheit (Abkürzung in der Abbildung: mod. RW) des PHAST-Modells für die gesamte geförderte Element-Konzentration. Abweichungen zwischen der dargestellten Rohwasserbeschaffenheit der beiden Methoden liegen möglicherweise in der Iterationsabfolge des Programms. So wird zuerst der Stofftransport berechnet und danach erfolgt die Interpolation des thermodynamischen Gleichgewichts. Somit wird für die Rohwasserbeschaffenheit im PHAST-Modell nach dem Iterationsschritt des Stofftransports berechnet, während bei der Rohwasserbeschaffenheit aus modelliertem Grundwasser noch das thermodynamische Gleichgewicht mit dem Grundwasserleiter berechnet wird. Möglicherweise liegt in diesem Unterschied der Iterationsschritte ein wesentlicher Grund zwischen Abweichungen der Elemente.

Die gesamte **N-Konzentration** zeigt zwischen den beiden Vorgehensweisen zur Berechnung der Rohwasserbeschaffenheit im PHAST-Modell keinen Unterschied in dem betrachteten Zeitraum von 1956 bis 2068 (Abb. 7-31). Beide Kurven überlagern sich und zeigen somit untereinander keine Abweichung. Sowohl der Anstieg bis zum Modelljahr 2007 und die folgende Abnahme stimmen überein. Die gesamte Stickstoff-Konzentration umfasst die

aquatischen Spezies NH_4^+ , N_2 , NO_2^- und NO_3^- und beide Vorgehensweisen des PHAST-Modells („mod. GW und mod. RW“) stimmen in der berechneten Element-Konzentration im Rohwasser überein.

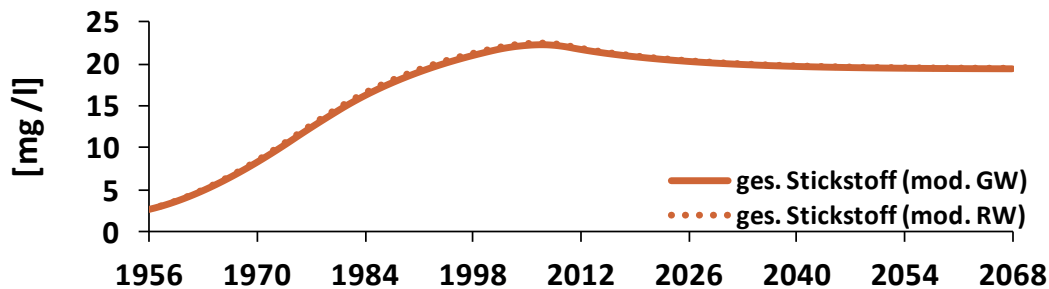


Abb. 7-31: Vergleich zweier Methoden zur Ermittlung der gesamt Stickstoff-Konzentration des Rohwassers innerhalb des PHAST-Modells

Hingegen treten bei der gesamten **S-Konzentration** deutliche Abweichungen auf (Abb. 7-32). Hierzu wird für die Rohwasserbeschaffenheit (mod. GW) die Menge des Sulfid-Schwefels und Sulfat-Schwefels addiert. Im Modelljahr 1956 unterscheidet sich die S-Konzentration um 12 mg/l (Abweichung von 56 % aus Sicht der S-Konzentration des mod. GW). Der Unterschied nimmt daraufhin kontinuierlich bis zum Modelljahr 2068 auf 0,5 mg/l ab (Abweichung von 1 %). Im Modelljahr 1972 beträgt die Abweichung der beiden Kurven 30 %, im Modelljahr 1980 20 % und im Modelljahr 1996 sind es 10 %. Beide Kurven zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf mit Anstieg zu einem Maximum im Modelljahr 2005 (mod. GW) bzw. 2006 (mod. RW) und eine daraufhin langsamen Abnahme.

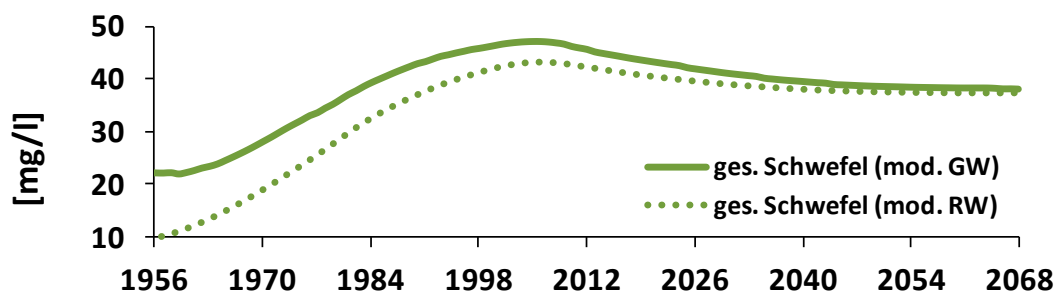


Abb. 7-32: Vergleich zweier Methoden zur Ermittlung der gesamt Schwefel-Konzentration des Rohwassers innerhalb des PHAST-Modells

Der **pH-Wert** zeigt eine leichte Abweichung zwischen Rohwasserbeschaffenheit des modellierten Grundwassers und Rohwassers (Abb. 7-33). Über den Zeitraum von 1956 bis

2068 weicht in der Rohwasserbeschaffenheit des modellierten Grundwassers der pH-Wert um 0,10 bis 0,13 ab.

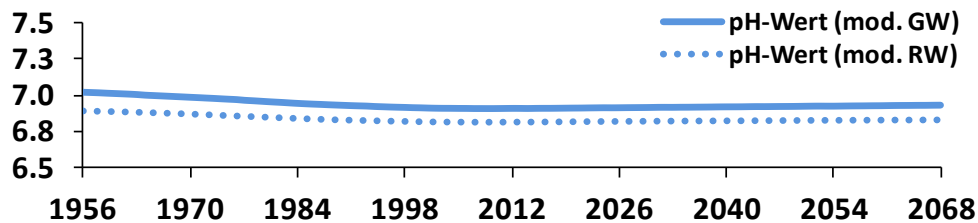


Abb. 7-33: Vergleich zweier Methoden zur Ermittlung des pH-Werts des Rohwassers innerhalb des PHAST-Modells

Die gesamte **Fe-Konzentration** zeigt zwischen den beiden Darstellungstypen des Rohwassers einen deutlichen Unterschied (Abb. 7-34). So treten in der Rohwasserbeschaffenheit (mod. GW) wesentlich höhere gesamte Fe-Konzentrationen auf. Die Abweichungen zeigen keinen Trend an, liegen aber bei einer absoluten Abweichungen in der Spannweite von - 0,09 mg/l (- 40 % Abweichung) bis zu - 0,31 mg/l (- 191 % Abweichung).

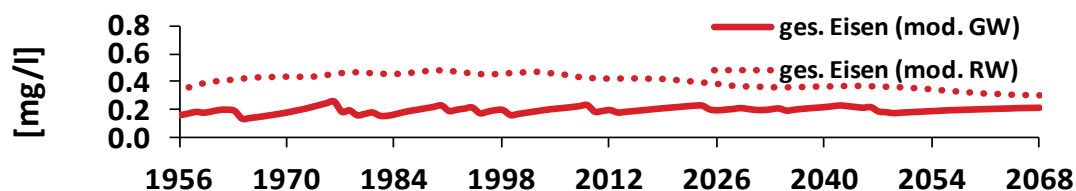


Abb. 7-34: Vergleich zweier Methoden zur Ermittlung der gesamt Eisen-Konzentration des Rohwassers innerhalb des PHAST-Modells

Die Abweichung der **HCO₃⁻-Konzentration** schwankt für den Zeitraum von 1956 bis 2068 zwischen 2,72 mg/l und 3,33 mg/l (Abb. 7-35). Die relative Abweichung beträgt jeweils 1 %.

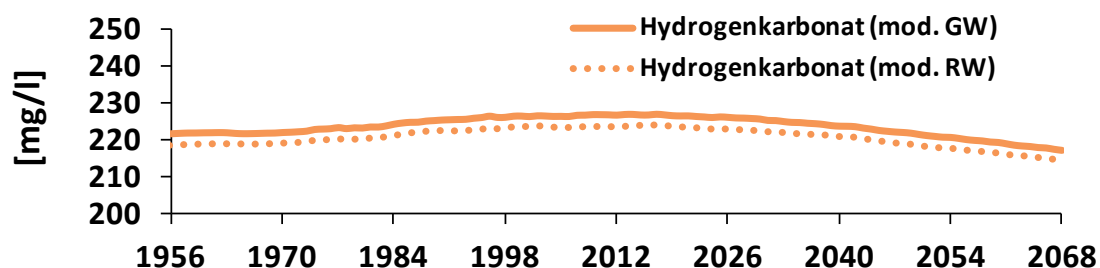


Abb. 7-35: Vergleich zweier Methoden zur Ermittlung der Hydrogenkarbonat-Konzentration des Rohwassers innerhalb des PHAST-Modells

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Rohwasserbeschaffenheit aus modelliertem Grundwasser, die den Mittelwert der Stoff-Konzentration im Grundwasserleiter abbildet, ungefähr das modellierte Rohwasser nachbilden kann. Es treten Unterschiede bei der Eisen-Konzentration und bei der Schwefel-Konzentration auf. Hingegen zeigt die Stickstoff-Konzentration keine Abweichungen und die Hydrogenkarbonat-Konzentration sowie der pH-Wert lediglich geringe Abweichungen. Die Rohwasserbeschaffenheit aus modelliertem Grundwasser kann mit einer kleinen Einschränkung für die Schwefel-Konzentration bis zum Modelljahr 1994 (Unterschied von 5 mg/l oder 89 %) für die Betrachtung der Konzentration der Spezies im Rohwasser verwendet werden.

Die **Nitrat-Konzentration** des geförderten Rohwassers zeigt einen langsamen Anstieg von 6 mg/l im Modelljahr 1956 bis zu einem Höchstwert von 55 mg/l im Modelljahr 2006 (Abb. 7-36, Abb. 7-37). Danach nimmt die Nitrat-Konzentration auf Grund des verringerten Düngemiteleintrags ab, so dass im Modelljahr 2026 noch 49 mg/l Nitrat gefördert werden. Danach steigt bei gleichbleibendem Nitratreintrag die Nitrat-Konzentration auf 53 mg/l im Modelljahr 2068 an. Der Trinkwassergrenzwert für Nitrat von 50 mg/l wird im Modelljahr 1994 das erste Mal überschritten und im Modelljahr 2043 das zweite Mal. Die langsame Zunahme der Nitrat-Konzentration hängt mit der Denitrifikation zusammen, die zu einer Abnahme der reaktiven Feststoffphasen im Grundwasserleiter führen. Die kurzfristige Abnahme der Nitrat-Konzentration hängt von der Abnahme des Düngemiteleintrags ab. Im Modelljahr 2008 hat das Nitratabbauvermögen im oberflächennahen Grundwasserleiter deutlich abgenommen (Abb. 7-62). Dadurch läuft die Denitrifikation im brunnennahen Bereich mit kurzen Verweilzeiten lediglich in einem geringen Maße ab. Dadurch wirkt die Abnahme des Düngemiteleintrags sich kurzfristig auf eine Abnahme der Nitrat-Konzentration im Förderbrunnen aus. Durch den fortlaufenden Nitratreintrag findet eine weitere Abnahme der reaktiven Feststoffphasen durch die Denitrifikation statt (z.B. Abb. 10-74 in Anhang 2). So nimmt der pyrit-, mackinawit- und sideritfreie Bereich im Grundwasserleiter zu, was zu einer erneuten Zunahme der Nitrat-Konzentration im Rohwasser führt. Die Nitrat-Konzentration im Rohwasser hängt von mehreren Faktoren, wie z.B. dem Nitratreintrag und der räumlichen Verteilung von Pyrit, Mackinawit, Siderit und SOM im Grundwasserleiter ab. Aus der zeitlichen Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit geht hervor, dass eine Abnahme des Düngemiteleintrags unter den für die Modellierung gewählten Bedingungen einen geringen Einfluss auf die Nitrat-Konzentration im Rohwasser besitzt, wenn das Nitra-

118

tabbauvermögen im oberflächennahen Bereich des Grundwasserleiters deutlich abgenommen hat. Beziehungsweise zeigen nach langanhaltender Denitrifikation in einem Grundwasserleiter Maßnahmen zur Verringerung des Düngemiteleintrags einen geringen Effekt. In diesem modellierten Einzugsgebiet wäre die einzige Möglichkeit den Trinkwassergrenzwert für Nitrat von 50 mg/l zu erreichen, indem der Nitratreintrag vermindert wird.

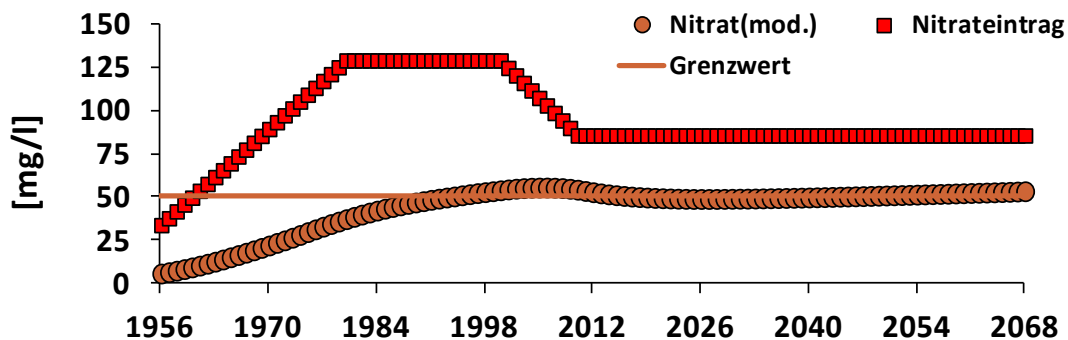


Abb. 7-36: Entwicklung der Nitrat-Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells mit Nitratreintrag ohne Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter

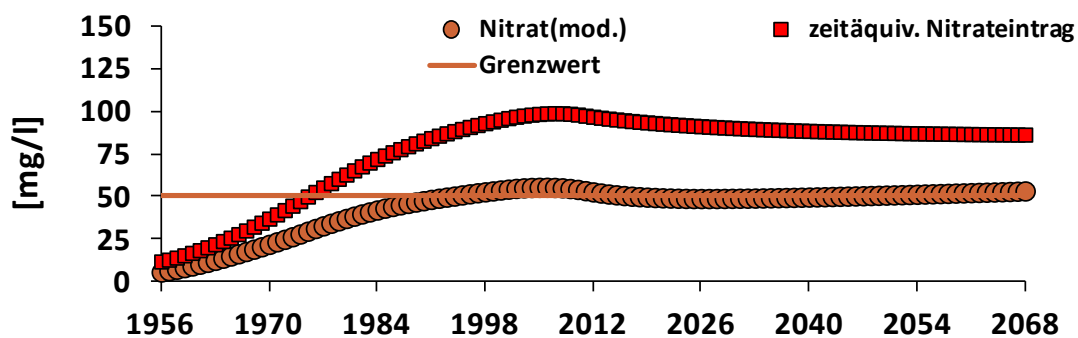


Abb. 7-37: Entwicklung der Nitrat-Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells mit Nitratreintrag mit Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter

Die **Sulfat-Konzentration** steigt ebenfalls wie die Nitrat-Konzentration im Rohwasser über die Zeit an (Abb. 7-38, Abb. 7-39). So wird im Modelljahr 2006 die höchste Sulfat-Konzentration von 129 mg/l gefördert. Danach nimmt die Sulfat-Konzentration im Rohwasser langsam auf 113 mg/l im Modelljahr 2047 ab und bleibt dann konstant. Dieser Rückgang kann auf den Düngemiteleintrag zurückgeführt werden. Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 250 mg/l wird im gesamten Modellierungszeitraum nicht überschritten. In der Rohwasserbeschaffenheit wird deutlich, dass durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation im Grundwasserleiter der Sulfataustrag geringfügig höher ist als der Sulfateintrag.

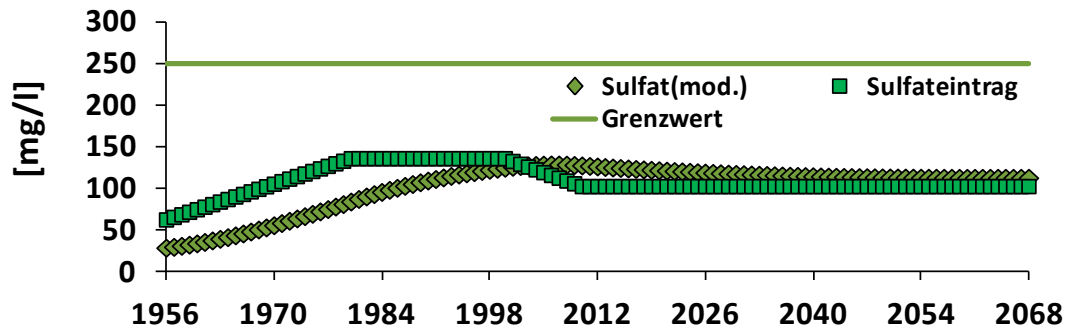


Abb. 7-38: Entwicklung der Sulfat-Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells mit Sulfateintrag ohne Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter

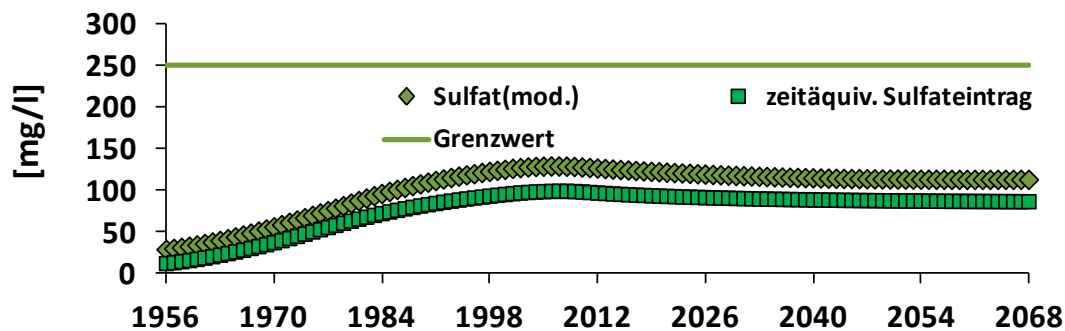


Abb. 7-39: Entwicklung der Sulfat-Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells mit Sulfateintrag mit Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter

Der **pH-Wert** liegt für den Zeitraum von 1956 bis 2068 im Rohwasser zwischen 6,91 und 7,02 (Abb. 7-40). Durch die Pufferung des Grundwassers mit Calcit und eventuell durch Siderit ändert sich der pH-Wert im Rohwasser kaum. Ähnlich sieht es mit der **Calcium-** und der **Hydrogenkarbonat-Konzentration** im Rohwasser aus, die sich mit dem pH-Wert in einem Kalk-Kohlesäure-Gleichgewicht befinden (Abb. 7-41). So ändert sich die Hydrogenkarbonat-Konzentration im gesamten Beobachtungszeitraum zwischen der Zeitspanne von 1956 und 2068 von 217 mg/l bis 227 mg/l. Die Calcium-Konzentration hängt neben der Lösungs- und Fällungsreaktion von Calcit, auch von dem Düngemiteleintrag ab. So zeigt sich ein leichter Anstieg der Calcium-Konzentration im Rohwasser von 88 mg/l im Modelljahr 1956 bis zu einem Höchstwert von 147 mg/l im Modelljahr 2007. Danach kommt es zu einer langsamen Abnahme auf 136 mg/l im Modelljahr 2068.

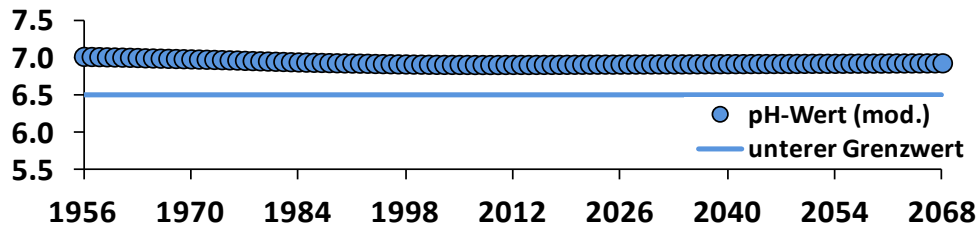


Abb. 7-40: Entwicklung des pH-Werts im Rohwasser des PHAST-Modells

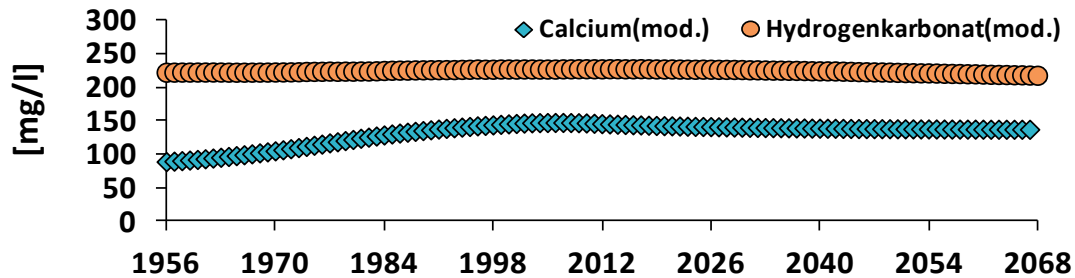


Abb. 7-41: Entwicklung der Calcium- und Hydrogenkarbonat-Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells

Die **Eisen-Konzentration** im Rohwasser schwankt im Zeitraum von 1900 bis 2068 von 0,14 mg/l bis 0,26 mg/l (Abb. 7-42). Der Grenzwert von 0,2 mg/l der Trinkwasserverordnung wird ab dem Modelljahr 1961 unregelmäßig überschritten und hängt möglicherweise mit dem Düngemiteleintrag zusammen. Die Eisen-Konzentration hängt von reduzierenden Bedingungen im Grundwasser ab, die vor allem im tieferen Bereich des Grundwasserleiters auftreten. Eisen wird unter oxidierenden Bedingungen im Grundwasser als $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ ausgefällt und kommt in sehr geringen Konzentrationen vor. Obwohl die Mächtigkeit des reduzierenden Bereichs des Grundwasserleiters über den Modellzeitraum durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation abnimmt, nimmt die Eisen-Konzentration nicht im selben Maße ab. Jedoch ist der Eisen-Kreislauf im Grundwasserleiter zu komplex, um belastbare Aussagen aus der Rohwasserbeschaffenheit abzuleiten.

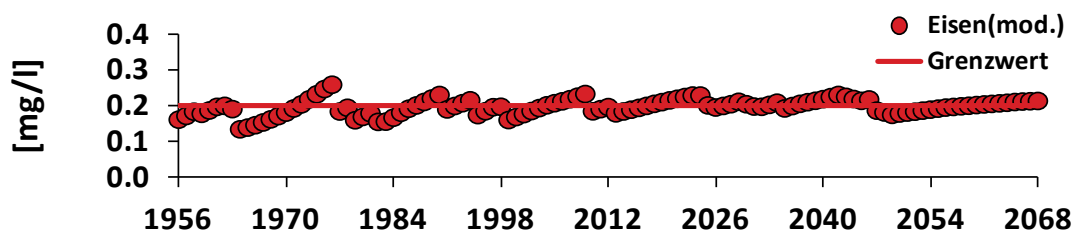


Abb. 7-42: Entwicklung der Eisen-Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells

Die NH_4^+ -Konzentrationen liegen zwischen dem Modelljahr 1956 und 2068 zwischen 0,07 mg/l und 0,49 mg/l (Abb. 7-43). Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 0,5 mg/l wird für den gesamten Betrachtungszeitraum unterschritten. Dabei zeigen die NH_4^+ -Konzentrationen eine deutliche Abnahme mit zunehmender Zeit. Bis zum Modelljahr 1976 übersteigt im Rohwasser die NH_4^+ -Konzentration 0,4 mg/l. Danach folgt eine deutliche Abnahme bis auf 0,1 mg/l im Modelljahr 2061. Dieser Trend zeigt die Abnahme der Mächtigkeit der reduzierenden Zone im Grundwasserleiters während des Modellzeitraums an, so dass der Anteil des reduzierenden Grundwassers im Rohwasser ebenfalls abnimmt.

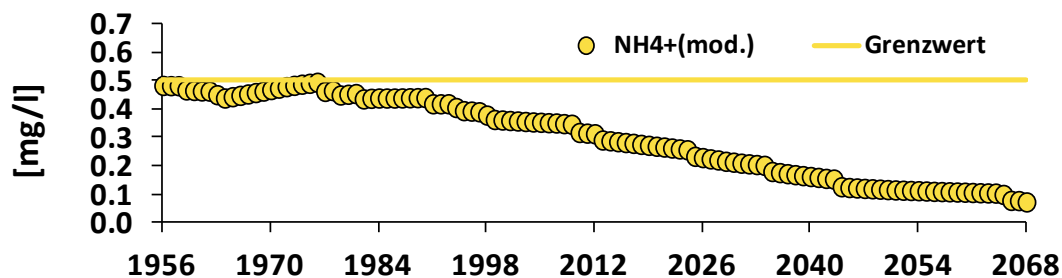


Abb. 7-43: Entwicklung der NH_4^+ -Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells

Die $\text{S}^{2-}_{\text{tot}}$ -Konzentration nimmt von dem Modelljahr 1956 von 13 $\mu\text{g/l}$ auf 0,4 $\mu\text{g/l}$ stetig ab (Abb. 7-44). Für die $\text{S}^{2-}_{\text{tot}}$ -Konzentration liegt kein Grenzwert in der Trinkwasserverordnung vor. Die Sulfid-Spezies H_2S wird ab 0,003 bis 0,02 ppm wahrgenommen und entspricht einer Geruchsschwelle von 18 $\mu\text{g/l}$ (Reiffenstein et al. 1992). Die Abnahme der $\text{S}^{2-}_{\text{tot}}$ -Konzentration hängt mit der Abnahme der Mächtigkeit des reduzierenden Bereichs im Grundwasserleiter zusammen. So nimmt mit zunehmender Modellierungszeit der Bereich mit reduzierenden Bedingungen im Grundwasserleiter deutlich ab, so dass eine geringere Fließstrecke für die Sulfat-Reduktion durch SOM zur Verfügung steht.

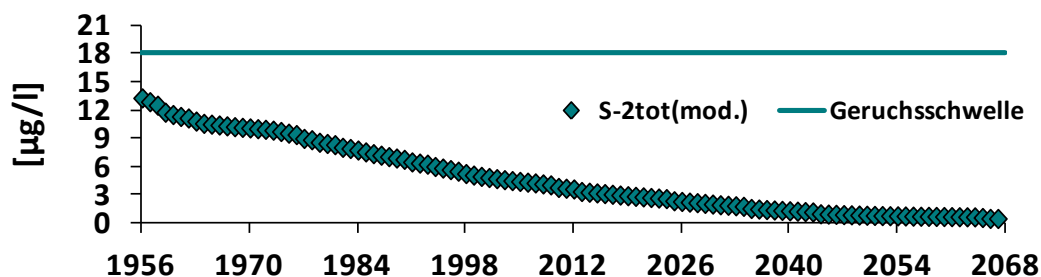


Abb. 7-44: Entwicklung der $\text{S}^{2-}_{\text{tot}}$ -Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells

Um die Rohwasserbeschaffenheit zwischen dem PHAST-Modell und dem PHREEQC-Modell miteinander zu vergleichen, wird die Skalierung der Abbildungen geändert (Abb. 7-45). Im „Förderbrunnen“ des PHAST-Modells wird zwar thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt, jedoch wird die Rohwasserbeschaffenheit durch den Mittelwert der Spezies-Konzentration über die gesamte Tiefe berechnet, so dass trotz oxidierender Bedingungen gelöstes Eisen, Sulfid und Ammonium auftreten. Für diese drei Spezies kann kein Vergleich stattfinden, da diese Spezies-Konzentrationen im Grundwasser in den Ergebnissen des PHREEQC-Modells zu gering sind.

Die **Nitrat-Konzentration** weicht für den Zeitraum von 1958 bis 2068 im PHAST-Modell im Mittel um 9,2 mg/l von den Ergebnissen des PHREEQC-Modells ab. Die maximale Abweichung von 18,3 mg/l tritt im Modelljahr 1983 und 2007 auf. Möglicherweise wird im PHREEQC-Modell der Einfluss des Anstrombereichs um den Förderbrunnen unterschätzt, da dort deutlich geringere Nitrat-Konzentrationen auftreten. Im PHREEQC-Modell ist die Mindestfließzeit bei 2 Jahren, während diese im PHAST-Modell geringer sein kann. Dadurch können eher höhere Nitrat-Konzentrationen im Rohwasser auftreten.

Die **Sulfat-Konzentration** unterscheidet sich für den Zeitraum von 1958 bis 2068 im Mittel um 4,5 mg/l. Die höchste Abweichung zwischen dem PHAST- und PHREEQC-Modell beträgt 21 mg/l im Modelljahr 2006. Ansonsten zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Modellen. Möglicherweise wird die unterschiedliche Verweilzeit des Grundwassers durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation und die Sulfat-Reduktion ausgeglichen.

Der pH-Wert liegt im PHREEQC-Modell im Mittel um 0,21 pH-Einheiten höher als im PHAST-Modell. Dieser Unterschied kann durch das thermodynamische Gleichgewicht mit der Berücksichtigung von Redoxreaktionen und Lösungs- und Fällungsreaktionen auftreten. Die Hydrogenkarbonat-Konzentration zeigt eine starke Abweichung zwischen den Ergebnissen des PHAST- und PHREEQC-Modells. Dieser Unterschied kann sich zusätzlich durch die Reaktionskinetik von SOM ergeben, da sich die beiden Modelle in der Calcium-Konzentration kaum unterscheiden. Bei der veränderten Skalierung zeigen sich bei der Hydrogenkarbonat-Konzentration des PHREEQC-Modells starke Schwankungen. Diese Schwankungen hängen mit numerischen Problemen bei der Umsetzung der Reaktionskinetik zusammen.

Obwohl sich die mittlere Verweilzeit des Grundwassers in den beiden Modellen unterscheidet, ähnelt sich die Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit in der Zeit für die Nitrat-,

Sulfat- und Calcium-Konzentration und dem pH-Wert. Jedoch ist der Vergleich von Fe^{2+} -, $\text{S}^{2-}_{\text{tot}}$ - und NH_4^+ -Konzentrationen methodisch bedingt nicht möglich.

Die Ergebnisse der hydrogeochemischen Modellierung mit PHAST liegt in der absoluten Größenordnung von gemessenen Spezies-Konzentrationen des Rohwassers in mehreren Wassereinzugsgebieten und Grundwasserleitern (Tabelle 7-2). Ein Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit findet hingegen nicht statt. Die dargestellte Rohwasserbeschaffenheit stellt eine min-max-Auswertung über mehrere Jahrzehnte dar. Die einzelnen Grundwasserleiter befinden sich im norddeutschen Tiefland, dem Münsterland und am Niederrhein und besitzen einen hohen Anteil an landwirtschaftlicher Flächennutzung, welche die realitätsnahen Verhältnisse hinsichtlich des Nitrat-Eintrags im Modell annimmt und entsprechend die Nitrat-Konzentration im Rohwasser abbildet. Dabei zeigt sich, dass im PHAST-Modell auftretende Rohwasserbeschaffenheit sich in der Spannweite von natürlich auftretenden Rohwässern befindet und somit ist die modellierte Rohwasserbeschaffenheit mit der realen Rohwasserbeschaffenheit vergleichbar. Zwar wird die Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit bei keinem dieser Einzugsgebiete modelliert, aber das vorliegende generische Modell kann auf die einzelnen Wassereinzugsgebiete angewendet werden, wenn Werte für die Modellparameter vorliegen.

Tabelle 7-2: Vergleich der maximalen und minimalen Spezies-Konzentration der Rohwasserbeschaffenheit des PHAST-Modells und verschiedenen Wassergewinnungsgebieten in Norddeutschland (Hansen et al. 2013)

Rohwasserbeschaffenheit [mg/l]	PHAST	Einzugsgebiet 1	Einzugsgebiet 2	Einzugsgebiet 3	Einzugsgebiet 4	Einzugsgebiet 5
pH-Wert	6,91 - 6,99	6,77 - 7,06	5,19 - 7,25	6,10 - 8,74	7,01 - 7,41	7,05 - 7,41
Nitrat	22 - 55	2 - 18	nn - 28	1 - 94	2 - 33	9 - 52
Sulfat	56 - 129	102 - 179	14 - 211	4 - 397	79 - 144	51 - 266
Eisen _{ges}	0,2 - 0,3	2 - 11	1 - 40	nn - 20	nn - 0,3	nn - 2
Hydrogenkarb.	222 - 227	205 - 350	1 - 172	55 - 558	176 - 323	206 - 342
Calcium	70 - 147	124 - 157	3 - 98	25 - 271	94 - 135	98 - 164
Ammonium	0,3 - 0,5	nn - 0,5	nn - 0,7	-	nn - 0,1	nn - 0,1
Natrium	12 - 38	21 - 29	10 - 88	7 - 74	18 - 45	9 - 45
Chlorid	23 - 61	54 - 68	6 - 177	10 - 341	30 - 74	19 - 84
Zeitraum	1970 - 2010	1975 - 2009	1963 - 2010	1983 - 2010	1978 - 2009	1983 - 2009

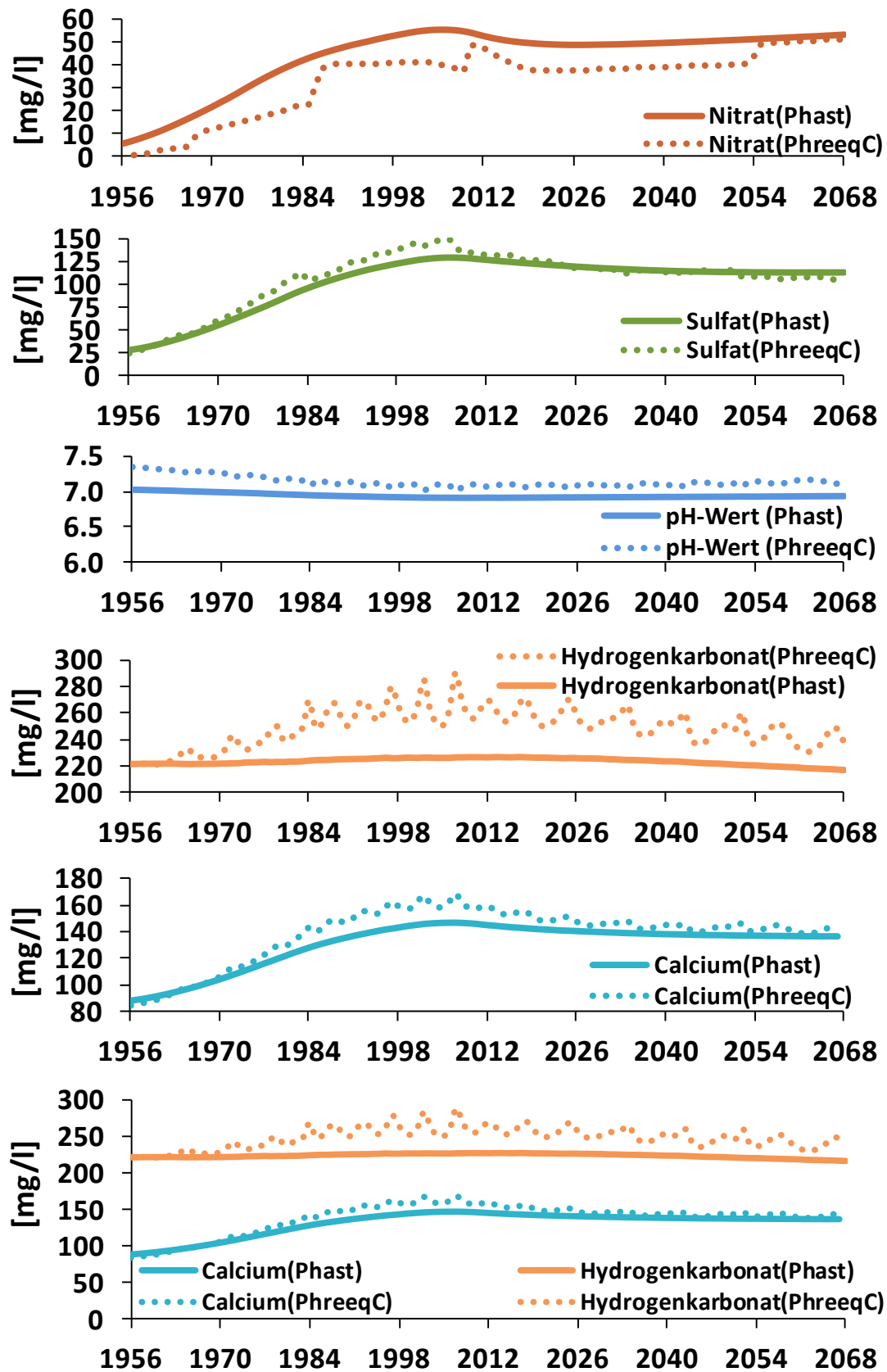


Abb. 7-45: Vergleich der Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit zwischen dem PHAST- und dem PHREEQC-Modell

7.2.2 Stoffgehalte im Feststoffgerüst des Grundwasserleiter

Die **Stoffgehalte des Feststoffgerüsts** werden für Pyrit, SOM, Mackinawit und $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ für das gesamte Modellgebiet auch außerhalb des Einzugsgebiets des Förderbrunnens aufsummiert und über die Tiefe des Grundwasserleiters dargestellt. Die Stoffgehalte des Feststoffgerüsts können sich auf Grund der Grundwasserströmung und dem dazugehörigen Stofftransport im kleinskaligen Bereich von den hier besprochenen Prozessen unterscheiden. Die unterschiedliche räumliche Ausprägung von z.B. Pyrit-Gehalten werden in den Kapitel 7.2.3, 7.2.4 und 7.2.5 besprochen. Ein absoluter Vergleich der Gehalte an Feststoffphasen zwischen dem PHAST-Modell und dem PHREEQC-Modell ist nicht möglich, da die räumliche Ausprägung des Raums (1D gegenüber 3D) der beiden Modellgebiete zu verschieden ist.

Der **Pyrit-Gehalt** beträgt zu Modellbeginn im gesamten Grundwasserleiter ungefähr $2,9 \cdot 10^7$ mol (Abb. 7-46). Durch den andauernden und flächenhaften Nitratreintrag nimmt der Pyrit-Gehalt über den Modellierungszeitraum ab. Im Modelljahr 2068 liegen im gesamten Grundwasserleiter noch $7,8 \cdot 10^6$ mol an Pyrit vor, was ungefähr 27 % des Anfangswerts entspricht. Dabei ist der Grundwasserleiter bis zu einer Tiefe von 5 m auf Grund des Nitratreintrags vollständig frei von Pyrit. Zu dieser Zeit wurde in der Tiefe von 10 m kaum Pyrit abgebaut ($2,7 \cdot 10^6$ mol im Vergleich zum Anfangswert von $3,1 \cdot 10^6$ mol). Selbst wenn das Rohwasser eine Nitrat-Konzentration über 50 mg/l aufweist, befindet sich im Grundwasserleiter noch viel Pyrit. Im Modelljahr 1998 liegt der Pyritvorrat im gesamten Grundwasserleiter bei $1,7 \cdot 10^7$ mol. Im gesamten Grundwasserleiter ist zu diesem Zeitpunkt 42 % des bisherigen Pyrits abgebaut. Entsprechend liegt bis zu einer Tiefe von 2 m kein Pyrit im Grundwasserleiter vor. Wie die Pyrit-Gehalte in den tieferen Bereich des Grundwasserleiters lateral verteilt sind, wird anhand dieser Abbildung (Abb. 7-46) nicht ersichtlich.

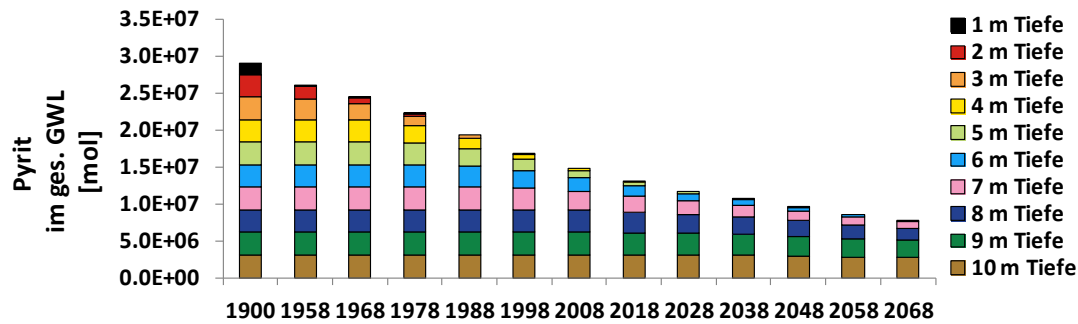


Abb. 7-46: Pyrit-Gehalte des PHAST-Modells im gesamten Modellierungsbereich mit 0,005 Gew.% Pyrit-S im Modelljahr 1900

Bei Modellbeginn beträgt der **SOM-Gehalt** 0,0015 Gew.-% org-C oder 13,2 mmol/l-GW im Grundwasserleiter. Zum Zeitpunkt des langsamen Anstiegs des Düngemiteleintrags im Modelljahr 1958 haben sich im gesamten Grundwasserleiter 25 % des zum Modellbeginn vorliegenden SOM umgesetzt (Abb. 7-47). Dieser Umsatz an SOM erfolgt hauptsächlich durch die Sulfat-Reduktion. Der Sulfat-Eintrag beträgt seit Modellbeginn 40 mg/l, während im Rohwasser im Modelljahr 1958 noch lediglich 31 mg/l gefördert werden. Somit findet in diesem Zeitraum möglicherweise eine Sulfat-Reduktion mit anschließender Mackinawit-Bildung statt. Im Modelljahr 1998, wenn die Nitrat-Konzentration im Rohwasser 50 mg/l übersteigt, befindet sich noch 52 % des ursprünglichen SOM im Grundwasserleiter. Dabei befindet sich SOM, im Gegensatz zu Pyrit, noch über die gesamte Mächtigkeit. Der Anteil des vorhandenen SOM im Grundwasserleiter nimmt mit zunehmender Modellierungsdauer ab, so dass im Modelljahr 2068 lediglich 22 % des SOM am Modellbeginn vorhanden sind.

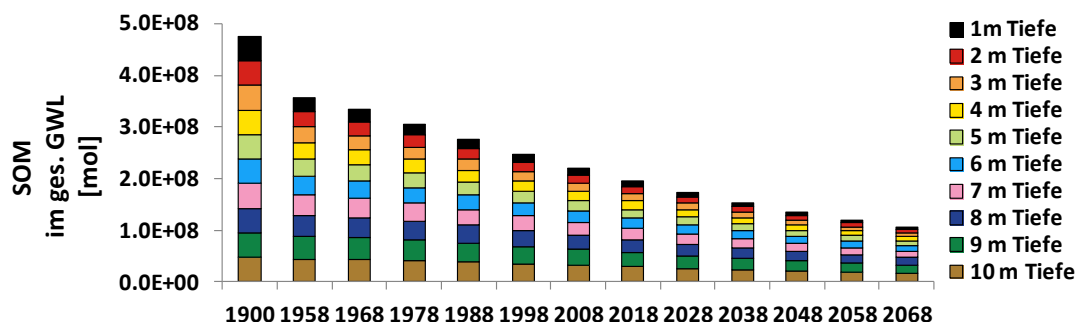


Abb. 7-47: SOM-Gehalte des PHAST-Modells im gesamten Modellierungsbereich mit 0,0015 Gew.% org-C im Modelljahr 1900

Mackinawit befindet sich bei Modellbeginn nicht im Grundwasserleiter, sondern wird erst im Lauf der Modellierung gebildet (Abb. 7-48). Bis zum Modelljahr 1958 hat sich über die gesamte Mächtigkeit $3,0 \cdot 10^7$ mol gebildet, wobei sich der höchste Gehalt von $5,6 \cdot 10^6$ mol

in einer Tiefe von 5 m befindet. Im Modelljahr 1978 befindet sich im gesamten Grundwasserleiter die höchste Menge an Mackinawit im betrachteten Zeitraum mit $3,4 \cdot 10^7$ mol. Danach nimmt die Mackinawit-Menge im gesamten Grundwasserleiter ab, da weniger Mackinawit gebildet wird, als sich durch Oxidationsreaktionen umsetzt. Im Modelljahr 2068 befindet sich insgesamt $2,4 \cdot 10^7$ mol im gesamten Grundwasserleiter. Dabei ist die obere Hälfte des Grundwasserleiters frei von Mackinawit. Wie im PHREEQC-Modell ändern sich die Bereiche für die Mackinawit-Bildung und den Abbau von Mackinawit über die Modellierungszeit. Durch die Ausbreitung der oxidierenden Zone nimmt der Bereich für die Mackinawit-Bildung stetig ab. So bildet sich Mackinawit im Zeitraum von 1958 bis 1968 in einer Tiefe von 4 m bis 10 m und von 2008 bis 2018 in einer Tiefe von 9 bis 10 m. Darüber findet bereits ein Mackinawit-Umsatz statt.

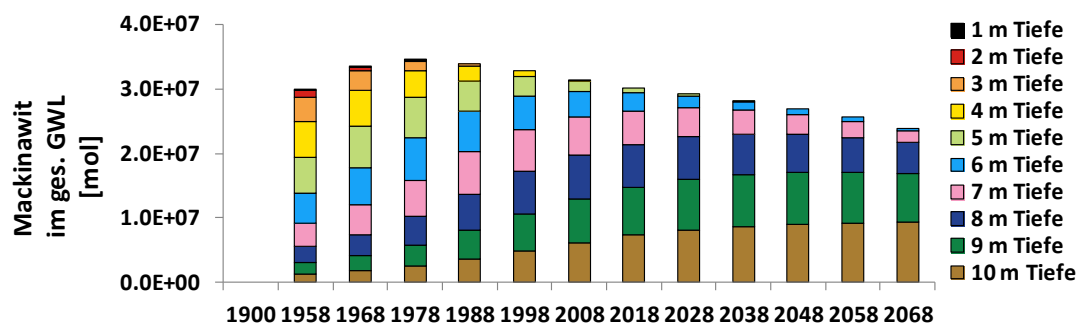


Abb. 7-48: Mackinawit-Gehalte des PHAST-Modells im gesamten Modellierungsbereich der jeweiligen Stromröhren mit 0,0 Gew.% Mackinawit-S im Modelljahr 1900

Zu Modellbeginn liegt kein $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ im Grundwasserleiter vor (Abb. 7-49). Durch die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) erfolgt die Ausfällung von Fe^{3+} als $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$. So nimmt der $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Gehalt im Grundwasserleiter durch den Redoxsprung von Fe(II) und Fe(III) zu. Häufig hängt die $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Bildung mit der Erschöpfung der chemo-lithotropen Denitrifikation zusammen. Bis zum Modelljahr 2068 hat sich im gesamten Grundwasserleiter $5,2 \cdot 10^7$ mol an $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ gebildet. Dabei nimmt der $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Gehalt über die Zeit nur über eine bestimmte Mächtigkeit zu. So ändert sich in der Tiefe von 1 m der $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Gehalt nach 1978 kaum. Bei der Tiefe von 4 m bildet sich nach 2048 kaum noch $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$, wobei sich ab 1968 viel $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ bildet. In 8 m Tiefe beginnt die $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Bildung zwischen 2008 und 2018 und findet noch am Ende des Modellierungszeitraums statt. Dieser über mehrere Jahrzehnte andauernde Bildungsprozess weist auf eine langfristige Abnahme des Nitrat-

abbauvermögens im Grundwasserleiter hin. So ändern sich im Modell langsam die einzelnen Bereiche, in denen die chemo-lithotrophe Denitrifikation abnimmt und sich $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ bildet.

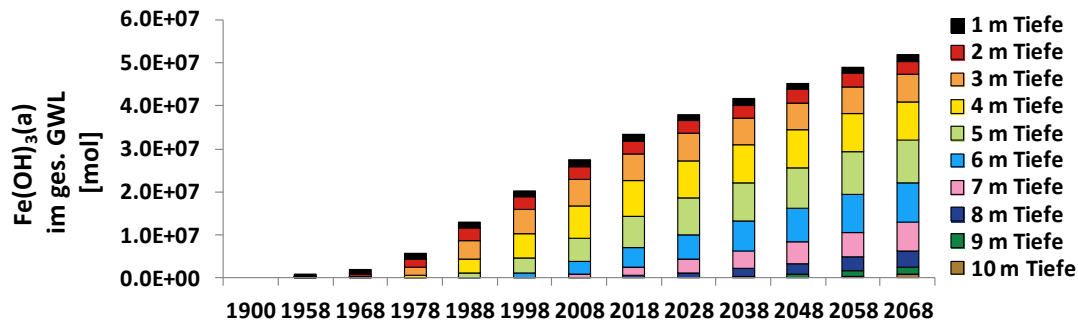


Abb. 7-49: $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Gehalte des PHAST-Modells im gesamten Modellierungsbereich der jeweiligen Stromröhren mit 0,0 Gew.% $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ im Modelljahr 1900

7.2.3 Im Modelljahr 1958 ablaufende Prozesse

Im Modelljahr 1958 nimmt der Düngemiteleintrag in den Grundwasserleiter langsam zu. Folglich wird im oberflächennahen Bereich eine Denitrifikation stattfinden, während im tieferen Bereich des Grundwasserleiters die Sulfat-Reduktion dominiert, durch die Mackinawit gebildet wird. Durch den bisherigen vergleichsweise geringen Düngemiteleintrag hat das Nitratabbauvermögen seit dem Modellbeginn im PHAST-Modell geringfügig nachgelassen.

Im unmittelbaren Anstrombereich des **Förderbrunnens** befindet sich Nitrat bis in einer Tiefe von 3 m im PHAST-Modell und somit 2 m tiefer als im PHREEQC-Modell (Abb. 7-50 und Abb. 7-52). Dieser deutliche Unterschied am Beginn des Düngemiteleintrags kann durch den Anstrombereich des oberen Bereichs des Förderbrunnens erklärt werden. Dadurch liegt eine höhere Abstandsgeschwindigkeit in diesem Bereich des Förderbrunnens vor, womit sich ein höherer Stofffluss von Nitrat ergibt. Dadurch wird im Anstrombereich durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation verstärkt Pyrit umgesetzt als z. B. in der Mitte des Wassereinzugsgebiets. Dieser Einfluss des Förderbrunnens auf die Grundwasserströmung und den dazugehörigen Stoffflüssen kann mit PHREEQC nicht umgesetzt werden. Die chemo-lithotrophe Denitrifikation findet in der Tiefe von 4 m statt. Mackinawit ist fast vollständig oxidiert (0,04 mmol/l-GW), während bei Pyrit ungefähr die Hälfte (0,43 mmol/l-GW) des ursprünglichen Pyrit-Gehalts oxidiert ist. Im Anstrombereich des Förderbrunnens nimmt der Pyrit- und Mackinawit-Gehalt im PHAST-Modell schneller ab als im PHREEQC-Modell.

Im unteren Bereich der „hypothetischen Grundwassermessstelle“ liegen die Sulfid-Konzentrationen ungefähr doppelt so hoch im PHAST-Modell als im PHREEQC-Modell. Inwiefern diese höhere Sulfid-Konzentration von dem Stofftransport mit höherem Umsatz durch die Sulfat-Reduktion zusammenhängt, kann ohne Stoffflüsse für diesen Bereich nicht geklärt werden. Diese Stoffflüsse sind für das PHREEQC-Modell durch die Reduktion des Modells auf neun Stromröhren nicht ausreichend berechenbar. Für das PHAST-Modell ist die Ermittlung von Stoffflüssen praktisch möglich, aber derzeit noch zu komplex und umfangreich und somit fehleranfällig. Das PHAST-Modell besitzt eine geringere mittlere Verweilzeit (13 Jahre) als das PHREEQC-Modell (19,6 Modelljahre), was zu höheren Abstandsgeschwindigkeiten und einem höheren Stofftransport führt. Dadurch wird bei PHAST mehr Sulfat im Grundwasserleiter durch SOM reduziert als bei PHREEQC. Da das entstehende Sulfid sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit Mackinawit, Goethit und Calcit befindet, kann die höhere Sulfid-Konzentration durch das Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts erklärt werden. Zusätzlich wird in PHAST durch die vertikal transversale Dispersion Sulfat im Grundwasserleiter über die Tiefe gemischt, so dass die Sulfat-Reduktion dauerhaft ablaufen kann und Sulfid neu gebildet wird. Im PHREEQC-Modell hingegen führt der vollständige Umsatz an Sulfat in einer Stromröhre zu einer Beendigung der Sulfat-Reduktion. Die anhaltende Sulfat-Reduktion in PHAST führt zu einer höheren Mackinawit-Bildung im unteren Bereich des Grundwasserleiters (7 bis 10 m Tiefe) in der Nähe des Förderbrunnens.

Insgesamt sind die meisten Spezies-Konzentrationen über die gesamte Tiefe in der „hypothetischen Grundwassermessstelle“ zwischen dem PHAST- und PHREEQC-Modell quantitativ vergleichbar. Lediglich die Sulfid-Konzentrationen zeigen deutliche Unterschiede zwischen dem PHAST- und PHREEQC-Modell über die gesamte Mächtigkeit des Grundwasserleiters. Möglicherweise wird Sulfat durch die transversale vertikale Dispersion auf dem Fließweg in die reduzierende Zone eingetragen und anschließender durch SOM zu Sulfid reduziert. Eine weitere Erklärung ermöglichen die verschiedenen pH-Werte des PHAST- und PHREEQC-Modells, die sich auf die Komplexbildung von Sulfid und Eisen, sowie auf die Mackinawit-Bildung auswirken können und durch das Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts zu diesen Abweichungen der Sulfid-Konzentrationen führen.

Ansonsten deutet sich eine Verschiebung der pE-Werte über die Tiefe an, die auf den Anstrombereich des Förderbrunnens zurückgeht. In PHAST liegen reduzierende Bedingungen

bei einer Tiefe von 4 m vor, während bei PHREEQC bei 2 m reduzierte Bedingungen vorliegen. Dadurch unterscheidet sich die Sulfat- und Eisen-Konzentration in diesem Bereich deutlich, wobei diese durch den unterschiedlichen Modellaufbau erklärt werden kann. Ebenfalls treten Unterschiede in diesem Tiefenbereich bei dem Pyrit-Gehalt auf. Beide Modelle unterscheiden sich bei den Mackinawit-Gehalten deutlich. Diese Unterschiede liegen an einem unterschiedlichen Modellaufbau mit daraus resultierenden unterschiedlichen Abstandsgeschwindigkeiten, die im PHREEQC-Modell in einigen Tiefenbereichen eine Mackinawit-Bildung hemmen, während bei PHAST eine Mackinawit-Bildung ermöglicht wird.

In der **Mitte des Wassereinzugsgebiets** befindet sich Nitrat bis zu einer Tiefe von 2 m. Folglich ist die oxidierende Zone geringer ausgeprägt als vor dem Förderbrunnen. Die Sulfat-Konzentration ist im PHAST-Modell etwas geringer als im PHREEQC-Modell (Abb. 7-51, Abb. 7-53). Zusätzlich ist im reduzierenden Bereich des Grundwasserleiters die Sulfid-Konzentration im PHAST-Modell deutlich höher als im PHREEQC-Modell. Dennoch zeigt das SOM im PHAST-Modell höhere Gehalte als im PHREEQC-Modell, während die Mackinawit-Gehalte bei PHAST geringer als im PHREEQC-Modell sind. Folglich findet im PHAST-Modell eine geringere Sulfat-Reduktion statt. Möglich ist auch der Einfluss der numerischen Dispersion, der den Konzentrationsanstieg einer Stofffront abmildert, so dass die Spezies eher in die Modellzellen fließen. Dadurch ändert sich das thermodynamische Gleichgewicht. Jedenfalls zeigt auch das Kalk-Kohlesäuregleichgewicht Unterschiede zwischen dem PHAST- und PHREEQC-Modell. Der pH-Wert liegt im PHAST-Modell etwas niedriger, während die Calcium-Konzentration über die gesamte Mächtigkeit fast identisch ist und die Hydrogenkarbonat-Konzentration sich deutlich unterscheidet. Eventuell sind diese Unterschiede im pH-Wert und der Hydrogenkarbonat-Konzentration auf die CO_2 -Partialdrücke in der Bodenzone zurückzuführen, die sich in der zeitlichen Entwicklung zwischen dem PHAST- und PHREEQC-Modell etwas unterscheiden.

Beim **3D-Profil** zeigt sich noch keine deutliche Ausprägung der Nitrat-Konzentration durch den Düngemiteleintrag (Abb. 7-54, Abb. 7-55). Im betrachteten Gebiet liegt die Nitrat-Konzentration unter 25 mg/l, so dass keine Isofläche in der Abbildung dargestellt wird. Dennoch befindet sich Nitrat im Modellgebiet wie aus den Tiefendarstellungen hervorgeht. Für ein besseres Verständnis der Prozesse eignen sich die jeweiligen Filme auf der beiliegenden DVD oder die Betrachtung einer zeitlichen Abfolge von 3D-Profilen (siehe Anhang 2). Isoflächen ermöglichen eine 3D-Darstellung im Modellgebiet, sind aber auf einzelne Para-

meter mit vorgegebener Schrittweite begrenzt. Für z.B. Nitrat werden sieben mögliche Nitrat-Konzentrationen dargestellt (0 mg/l, 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l, 100 mg/l, 125 mg/l und 150 mg/l). In diesem Beispiel im Modelljahr 1958 liegt die Spezies-Konzentration zwischen 0 mg/l und 25 mg/l, weswegen keine Isofläche gezeigt wird. Hingegen zeigt z.B. die S^{2-}_{tot} -Konzentration die Isoflächen 5 µg/l, 10 µg/l, 15 µg/l, 18 µg/l und 20 µg/l in dem Tiefenbereich von 2 bis 4 m an. Die Sulfid-Konzentration nimmt mit der Tiefe zu. Ein weiterer Anstieg der S^{2-}_{tot} -Konzentration wird nicht angezeigt. Jedoch nimmt die S^{2-}_{tot} -Konzentration mit zunehmender Tiefe wieder ab, so dass erneut eine Isofläche für 20 µg/l in einer Tiefe von 8 m dargestellt wird. Darauf folgen zwischen einer Tiefe von 8 m bis 10 m die Isoflächen für 18 µg/l, 15 µg/l, 10 µg/l und 5 µg/l, die jedoch in der Abbildung schlecht zu erkennen sind. Isoflächen zeigen eine Fläche im 3D-Modellgebiet für einen bestimmten Wert und ermöglichen somit eine 3D-Darstellung von einzelnen Spezies-Konzentrationen. Alternativ werden die PHAST-Ergebnisse so dargestellt, dass die Änderungen der Spezies-Konzentration oder der Stoffgehalte im Feststoffgerüst erkennbar sind (Abb. 7-55). Der Nachteil dieser Darstellungsart liegt in der verminderten räumlichen Aussagekraft, da lediglich die Oberfläche des dargestellten Modellbereichs dargestellt werden kann.

Beim pH-Wert zeigt sich ebenfalls keine Isofläche, da der pH-Wert über die Tiefe konstant ist, wie aus den Abbildungen hervorgeht. Der pE-Wert zeigt eine unterschiedliche räumliche Ausprägung, wobei der Redoxsprung von pE-Wert 2 auf -2 hauptsächlich zwischen 9 m und 8 m stattfindet, während im Anstrombereich des Förderbrunnens der Redoxsprung zwischen 8 m und 7 m liegt. Dieser Redoxsprung hängt direkt mit der Eisen-Konzentration im Grundwasserleiter zusammen, da ab dieser Grenze die Eisen-Konzentration deutlich über die Tiefe zunimmt. Der Pyrit- und Mackinawit-Gehalt hängt ebenfalls von der Tiefenverteilung des pE-Werts ab und nimmt durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation ab. Mackinawit bildet sich im Grundwasserleiter, wobei an der Sohle des Grundwasserleiters der Mackinawit-Gehalt abnimmt. Inwieweit diese Abnahme mit der Grundwasserströmung, die in diesem Modellbereich relativ gering ist, zusammenhängt kann nicht geklärt werden. Die Sulfid-Konzentration zeigt an der Sohle des Grundwasserleiters ebenfalls eine Abnahme. Ansonsten hängt die Sulfid-Bildung mit dem pE-Wert zusammen. Danach nimmt die Sulfid-Konzentration entsprechend der Grundwasserströmung langsam zu. Die Sulfat-Konzentration übersteigt im Bereich des oberen Kolmationspunkts 50 mg/l, wie an den gelben Flächen erkennbar ist. In diesem Bereich tritt neben der chemo-lithotropen Denitri-

132

fikation noch eine geringe Abstandsgeschwindigkeit auf, so dass dort vergleichsweise hohe Sulfat-Konzentrationen im Einzugsgebiet auftreten.

Durch den bisher geringen Düngemiteleintrag in den Grundwasserleiter haben sich die Auswirkungen von hydrogeochemischen Prozessen und deren Stofftransport kaum ausgeprägt. Dennoch liegen im Anstrombereich des Förderbrunnens die Pyrit- und Mackinawit-Gehalte etwa 1 m tiefer als im restlichen Grundwasserleiter. Hier zeigt sich durch die hohe Grundwasserströmung ein Effekt auf den Ablauf von hydrogeochemischen Prozessen. Durch eine höhere Grundwasserströmung erfolgt ein höherer Stofftransport, so dass durch den höheren Nitrat-Massenstrom vermehrt Pyrit oder Mackinawit umgesetzt wird. Dadurch nimmt im Anstrombereich des Förderbrunnens das Nitratabbauvermögen schneller ab. Hingegen bildet sich an der Sohle des Grundwasserleiters im Bereich des Förderbrunnens das Nitratabbauvermögen durch Mackinawit. Hier wird möglicherweise ebenfalls durch den höheren Sulfid- und Eisen-Massenstrom vermehrt Mackinawit gebildet. Für das Modelljahr 1958 wird deutlich, dass innerhalb der kurzen Zeit des Düngemiteleintrags sich im Grundwasserleiter Bereiche mit unterschiedlichen hydrogeochemischen Bedingungen ausbilden können.

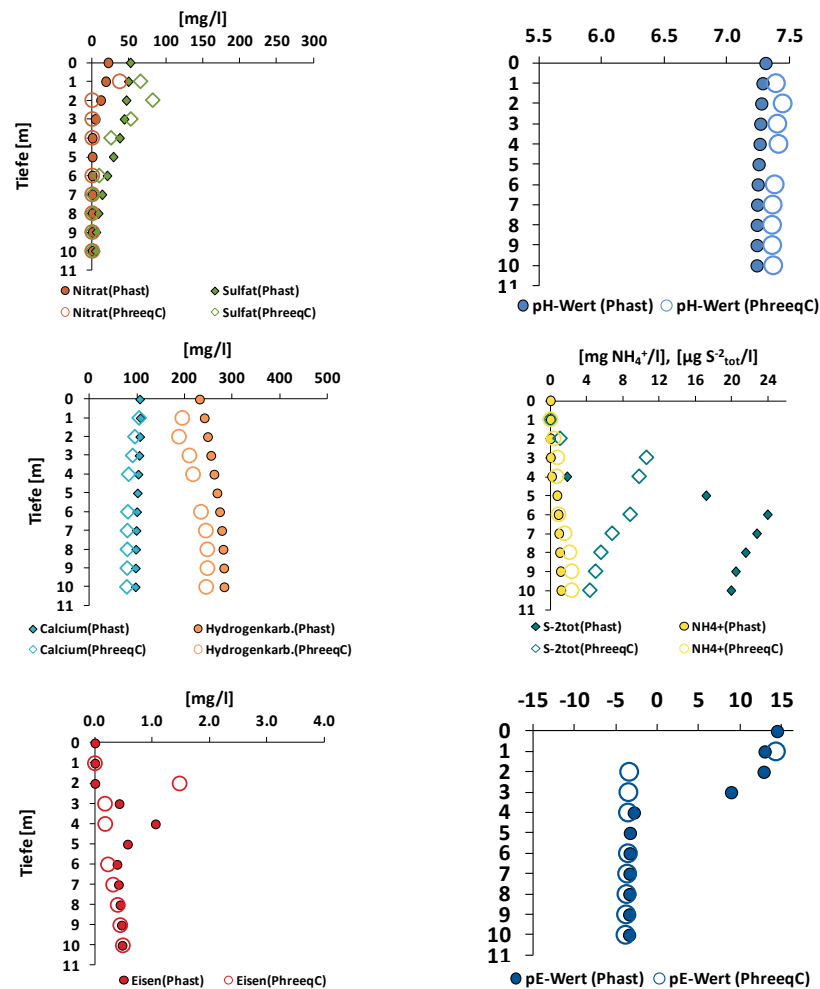


Abb. 7-50: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 1958

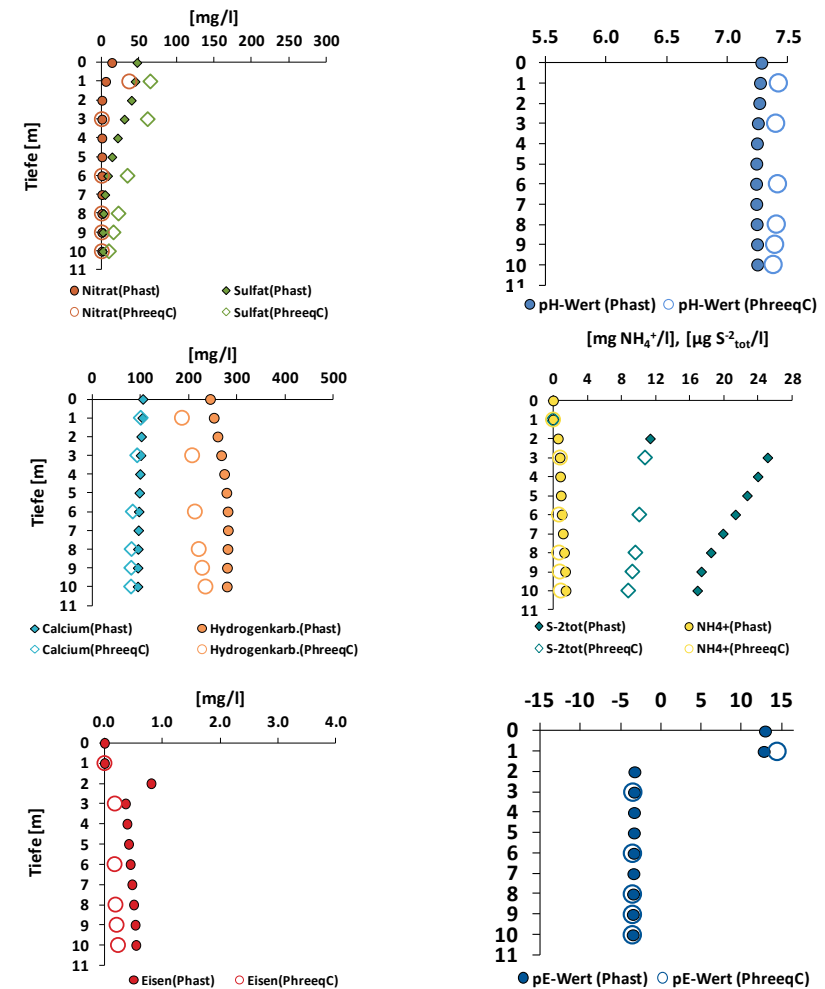


Abb. 7-51: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 1958

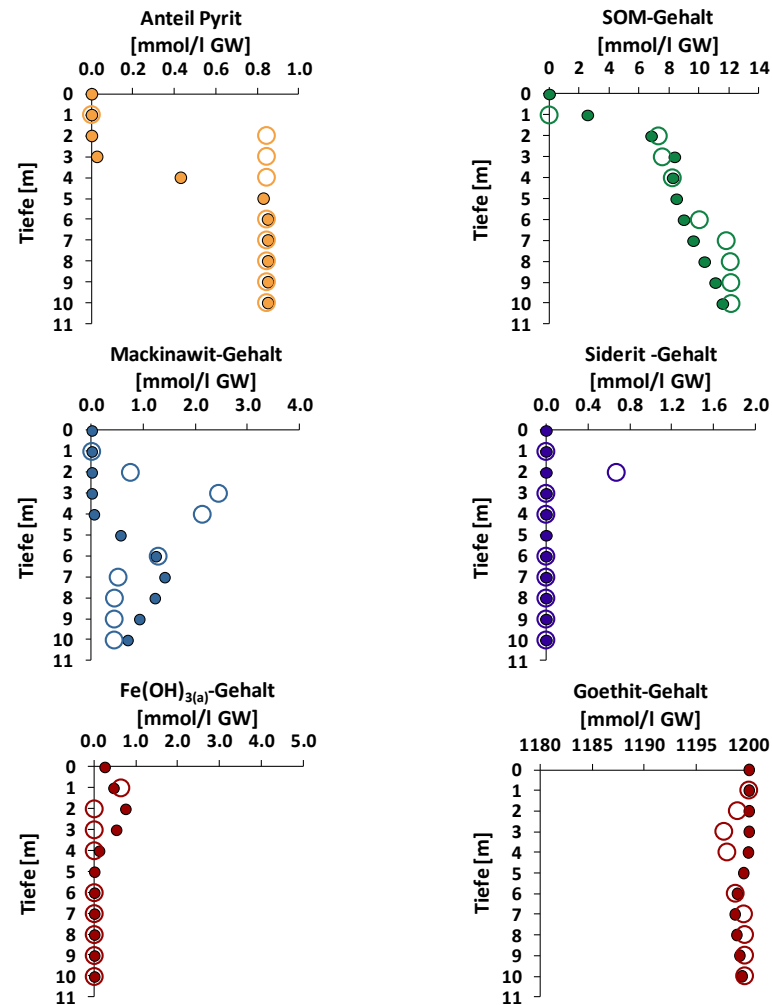


Abb. 7-52: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 1958

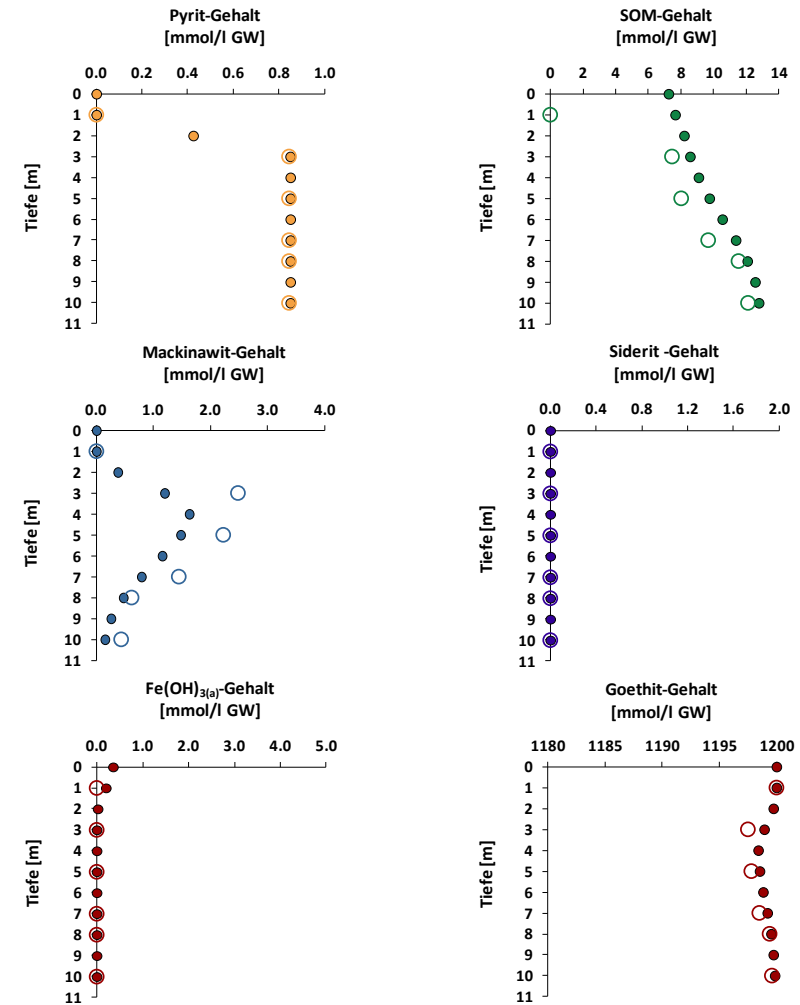


Abb. 7-53: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 1958

7. Generische Modelle

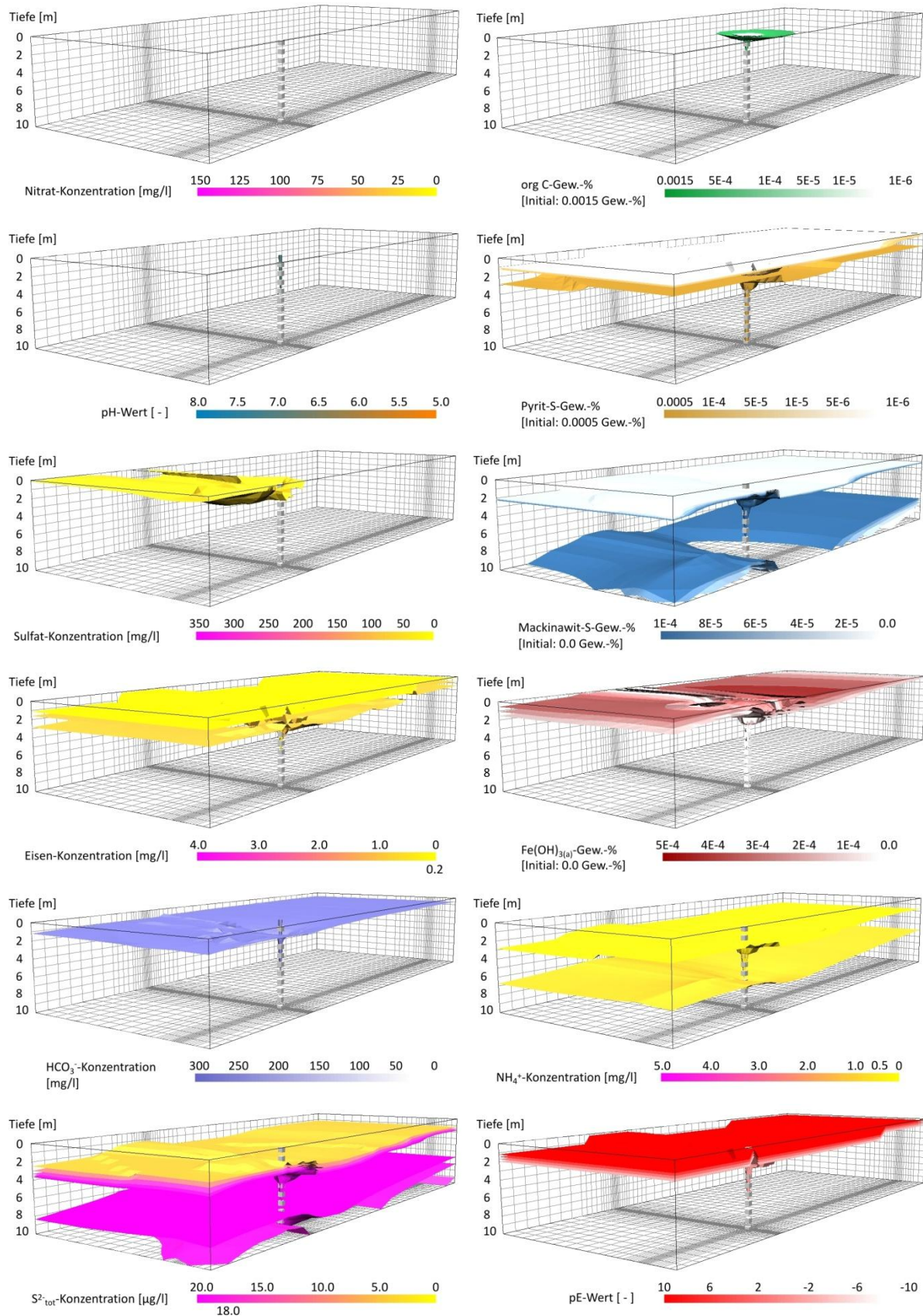


Abb. 7-54: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 1958 - Darstellung der Isoflächen

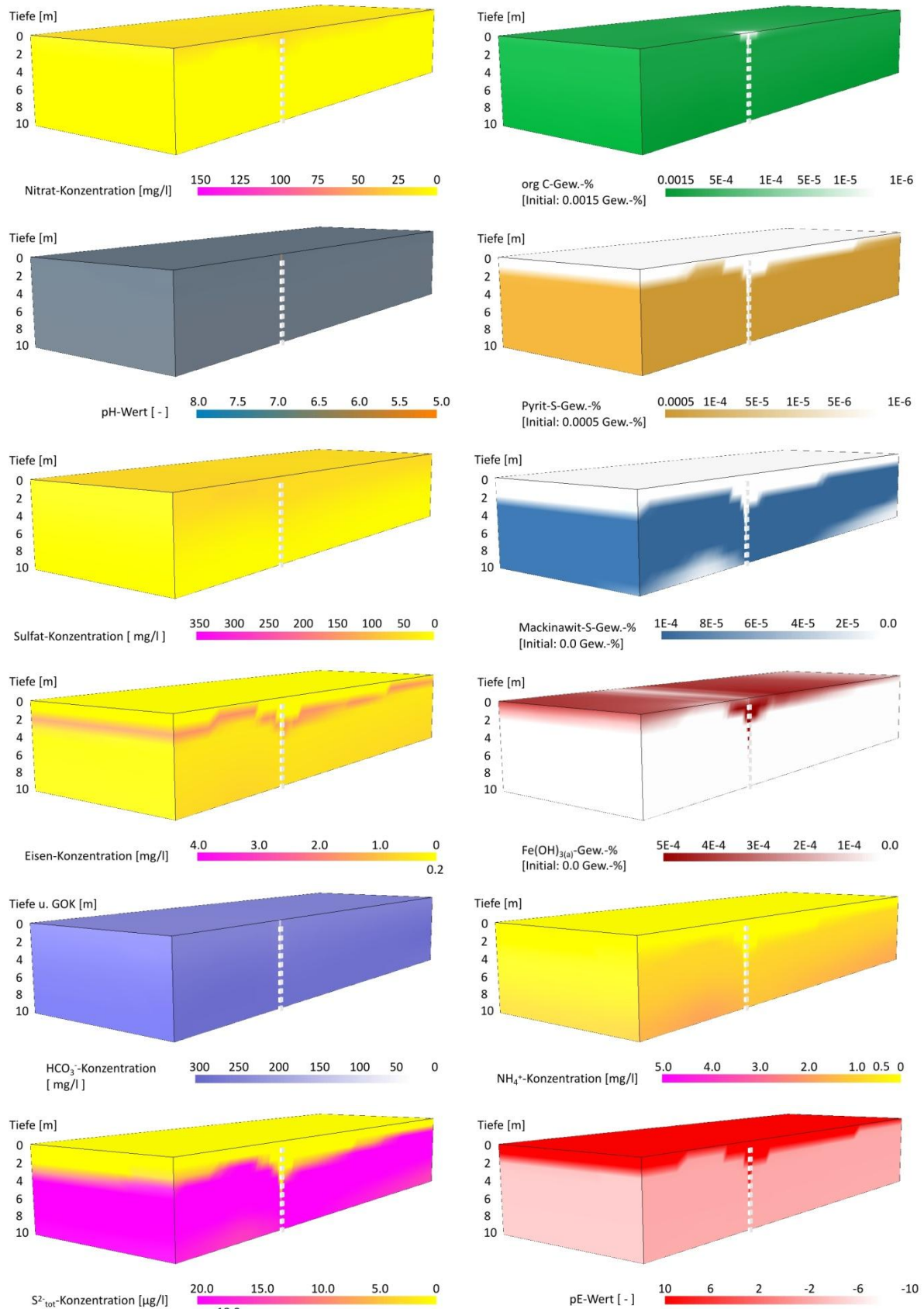


Abb. 7-55: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 1958 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung

7.2.4 Im Modelljahr 2008 ablaufende Prozesse

Im Modelljahr 2008 liegt ein hoher Düngemiteleintrag vor. Der höchste Düngemiteleintrag im Modell fand zwischen 1980 und 2000 statt und führte bereits zu einer deutlichen Abnahme von Pyrit durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation. Im Verlauf der Modellierung hat sich der Redoxsprung im Bereich des Förderbrunnens von 3 m bis 4 m Tiefe im Modelljahr 1958 auf 7 m bis 8 m Tiefe im Modelljahr 2008 vertieft. In der Mitte des Wassereinzugsgebiets befindet sich der Redoxsprung in einer Tiefe von 4 m bis 5 m und hat sich im Vergleich zum Modelljahr 1958 um 3 m verlagert. Dieser Bereich mit 3 bis 4 m Mächtigkeit hat in einem Zeitraum von 50 Jahren die Fähigkeit zur chemo-lithotropen Denitrifikation vollständig verloren.

Im unmittelbaren Anstrombereich des **Förderbrunnens** liegen ab einer Tiefe von 6 m Pyrit und ab einer Tiefe von 7 m Mackinawit und Siderit vor (Abb. 7-58, Abb. 7-60). $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ hat sich bis in eine Tiefe von 8 m gebildet. Der Goethit-Gehalt nimmt ab einer Tiefe von 5 m im Vergleich zu den Anfangsbedingungen deutlich ab. Im Grundwasser gelöstes Eisen tritt ab einer Tiefe von 7 m auf. Im Vergleich zum PHREEQC-Modell sind die Tiefenänderungen einzelner Feststoffphasen nicht sprunghaft abgebildet. So liegen z.B. im Grundwasser gelöstes Eisen, Pyrit und $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ in einer gemeinsamen Tiefe vor, obwohl das einer thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung widerspricht. Dieser Widerspruch liegt an der Datendarstellung, da für das Tiefenprofil ein Zellmittelwert für eine bestimmte Tiefe von vier umgebenen Gitterpunkten zusammengefasst wird. Dieses Problem liegt in der modell-internen Diskretisierung, da diese nicht ein Zellvolumen darstellt, sondern die Zellumgebung. Dennoch entsprechen die einzelnen Zellpunkte einem thermodynamischen Gleichgewicht, aber in der Datenaufbereitung kommt es zu kleineren Abweichungen.

Die Ergebnisse des PHREEQC-Modells zeigen eine gute Übereinstimmung mit den modellierten Spezies-Konzentrationen im PHAST-Modell. Hauptsächlich liegt der Unterschied in der Tiefe des Redoxsprungs der Eisen(III)-Reduktion, die zu Abweichungen der Sulfid- und Eisen-Konzentration führt. Ein Unterschied zwischen dem PHAST- und PHREEQC-Modell zeigt sich auch in der Sulfat-Konzentration, die keinen starken Anstieg über die Tiefe in der „hypothetischen Grundwassermessstelle“ im PHAST-Modell verzeichnet. Diese geringen Sulfat-Konzentrationen hängen möglicherweise von einem hohen Einfluss von SOM im Grundwasserleiter trotz der chemo-lithotropen Denitrifikation ab. In der oxidierenden Zone

nimmt Nitrat langsam über die Tiefe durch die chemo-organotrophe Denitrifikation ab, so dass im PHAST-Modell eine geringere Nitrat-Konzentration durch Pyrit und Mackinawit als im PHREEQC-Modell reduziert wird.

In der Mitte des Wassereinzugsgebiets ist der Redoxsprung im PHREEQC-Modell um 2 m tiefer als im PHAST-Modell (Abb. 7-59, Abb. 7-61). Das bedeutet, dass das Grundwasser in diesem Bereich wesentlich langsamer fließt als bei den 1D-Stromröhren im PHREEQC-Modell. Hingegen liegt im gleichen Modelljahr der Redoxsprung im Bereich des Förderbrunnens im PHAST-Modell 3 m tiefer als im PHREEQC-Modell. Somit tritt im PHAST-Modell ein steilerer Gradient für den Redoxsprung im gesamten Modellgebiet auf, der als Indikator für die chemo-lithotrophe Denitrifikation verwendet werden kann. Dies liegt an der höheren Abstandsgeschwindigkeit im Bereich des Förderbrunnens als in der Mitte des Wassereinzugsgebiets. Dieser Einfluss der Grundwasserströmung wird durch das PHAST-Modell umgesetzt, während der Modellaufbau des PHREEQC-Modells mit Stromröhren diesen Einfluss nicht darstellt. Somit stellt das PHAST-Modell die Auswirkungen von unterschiedlichen Abstandsgeschwindigkeiten auf die hydrogeochemischen Prozesse wesentlich genauer dar als das PHREEQC-Modell.

Im **3D-Schnitt** wird dieser Einfluss der Grundwasserströmung entlang der Fließrichtung ebenfalls deutlich. So befinden sich fast sämtliche Isoflächen der Spezies-Konzentrationen oder der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Nähe des Förderbrunnens tiefer im Grundwasserleiter als in der Nähe der Modellbegrenzung (Abb. 7-62, Abb. 7-63). Da der Düngemiteleintrag über die gesamte Flächennutzung konstant ist, können bei homogenen Modellbedingungen lediglich die hydrogeochemischen Unterschiede von der Grundwasserströmung abhängen.

Im Grundwasserleiter tritt eine 2 m mächtige Schicht mit hoher Eisen-Konzentration auf. Diese hohe Eisen-Konzentration stammt aus der chemo-lithotropen Denitrifikation und zu einem geringen Anteil von Goethit (nicht dargestellt). Zusätzlich nimmt die Eisen-Konzentration durch die Mackinawit-Bildung mit zunehmender Tiefe ab. Hingegen zeigt sich keine deutliche Abnahme der S^{2-}_{tot} -Konzentration durch die Mackinawit-Bildung. Die Sulfat-Konzentration zeigt hingegen einen geringen Anstieg durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation.

Um den chemo-lithotrophe Denitrifikation und deren Abhängigkeit von der Grundwasserströmung zu skizzieren, wird die Änderung des Siderit-Gehalts über den Modellzeitraum

dargestellt (Abb. 7-56, Abb. 7-57). Dabei tritt Siderit nicht flächendeckend auf oder reichert sich über den Modellzeitraum an wie Mackinawit, sondern bildet sich unter reduzierenden Bedingungen und bei hohen Eisen-Konzentrationen im Grundwasserleiter. Diese Siderit-Bildung erfolgt im Bereich einer hohen chemo-lithotrophe Denitrifikation, da durch den Umsatz von hohen Nitrat-Konzentrationen viel Eisen freigesetzt wird. Zusätzlich ist Siderit unter oxidierenden Bedingungen nicht stabil und kommt somit lediglich temporär und lokal in einzelnen Tiefen vor. Im Modelljahr 1968 hat sich kein Siderit gebildet, da der Düngemiteleintrag in den Grundwasserleiter zu gering ist. Im Modell bildet sich ab 1971 Siderit im Grundwasserleiter. Dabei liegen Siderit-Gehalte lediglich temporär im Grundwasserleiter vor und werden nach einiger Zeit durch auftretende oxidierende Bedingungen wieder gelöst. Auch tritt die Siderit-Bildung nicht flächendeckend auf, sondern lediglich an einigen lokalen Stellen im Grundwasserleiter. Dabei finden die Siderit-Bildung sowie die anschließende Lösungsreaktion entgegen der Grundwasserströmung statt. Über die Zeit verlagert sich das Auftreten der Siderit-Gehalte mit der Tiefe. Auch innerhalb eines Modelljahrs treten Siderit-Gehalte in einer unterschiedlichen Tiefe auf, welche auf die Grundwasserströmung mit räumlich verschiedener Abstandsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Räumliche Inhomogenität des Siderit-Gehalts können in dem Modellaufbau durch die Diskretisierung, numerischen Dispersion oder der hohen Komplexität des Zusammenwirkens vieler hydrogeochemischer Prozesse verursacht werden. Deutlich wird durch die Siderit-Bildung, dass sich Prozesse im Grundwasserleiter räumlich und zeitlich durch die Grundwasserströmung verlagern. Diese Verlagerung erfolgt über eine „roll-front“, die über einen Zeitraum von wenigen Modelljahren zu einer Siderit-Bildung und anschließend zu einer Siderit-Lösung führt. Diese „roll-front“ wird durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation und indirekt durch den Düngemiteleintrag in den Grundwasserleiter ermöglicht.

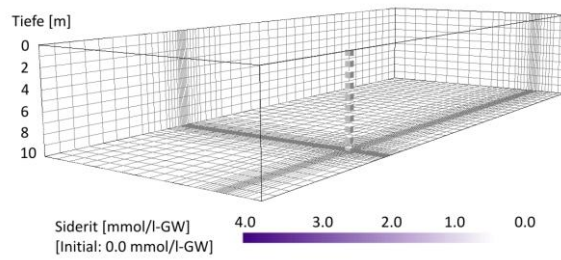
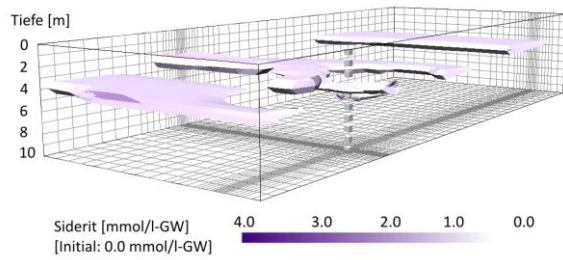
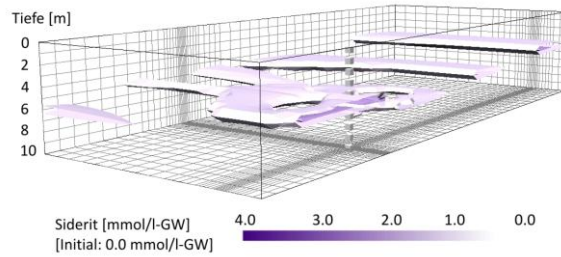
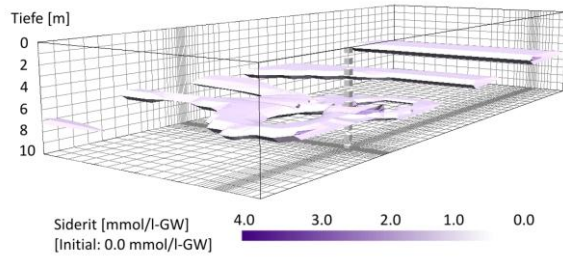
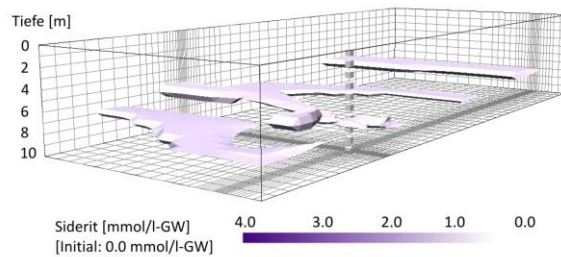
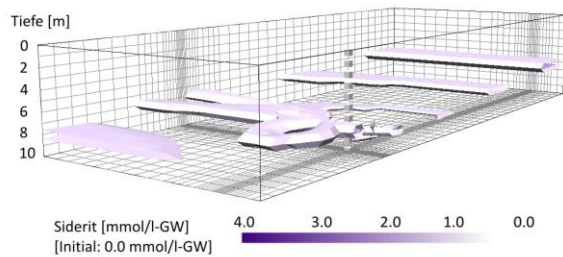
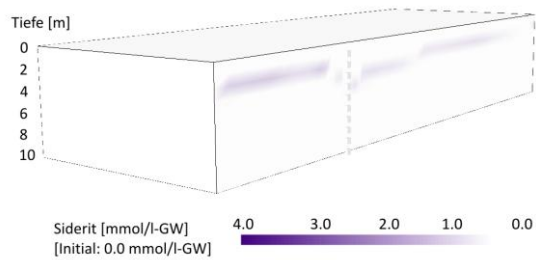
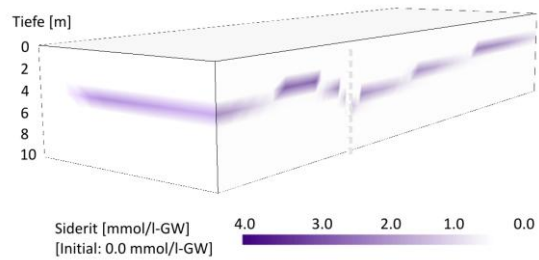
1968**1988****2008****2028****2048****2068**

Abb. 7-56: Entwicklung der Siderit-Gehalte in Zeitschritten von 20 Jahren ab dem Modelljahr 1968

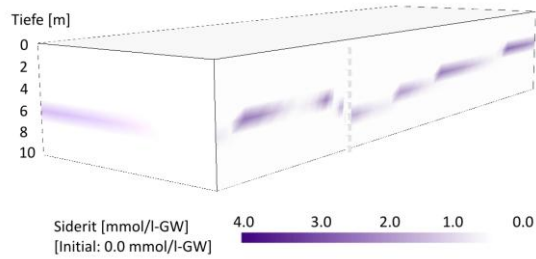
1968



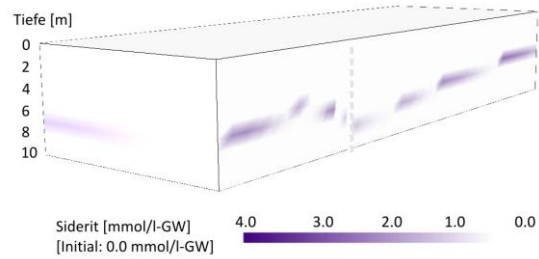
1988



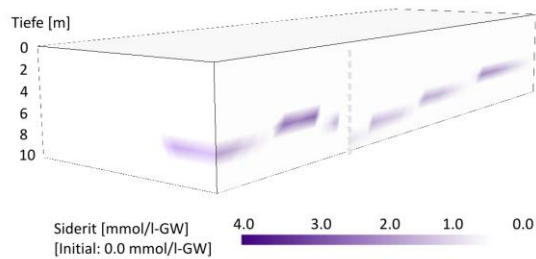
2008



2028



2048



2068

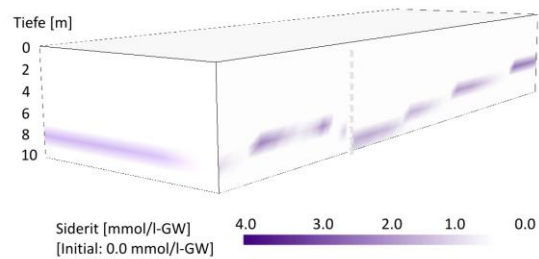


Abb. 7-57: Entwicklung der Siderit-Gehalte in Zeitschritten von 20 Jahren ab dem Modelljahr 1968

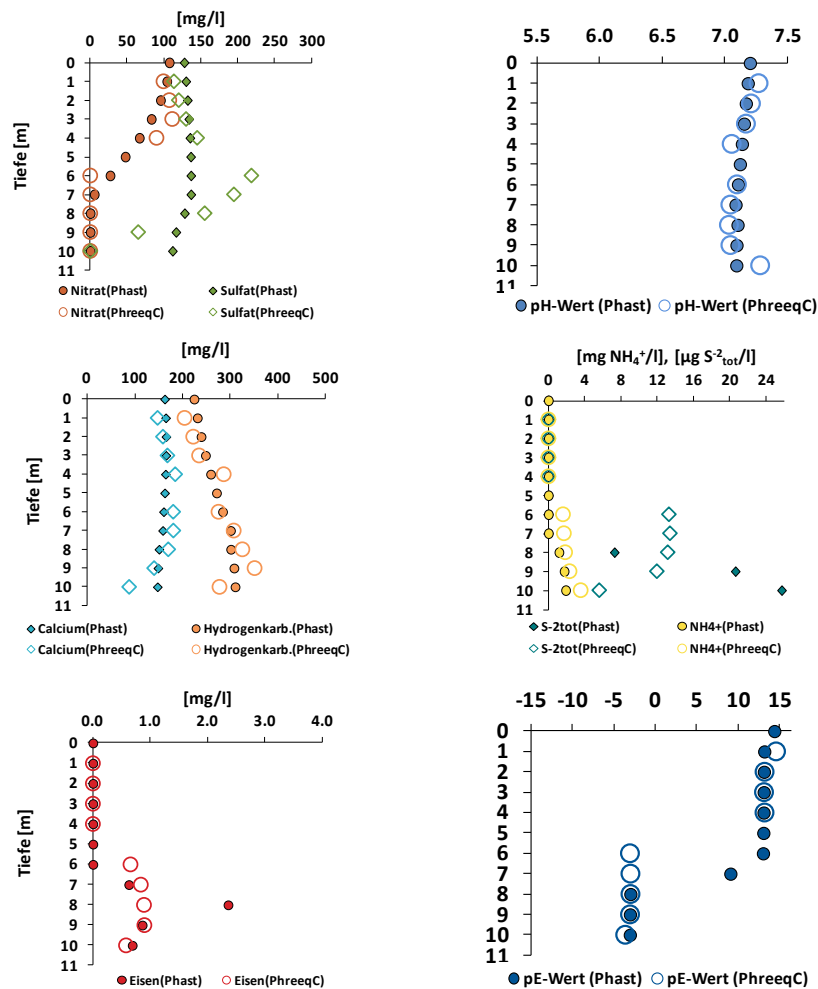


Abb. 7-58: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2008

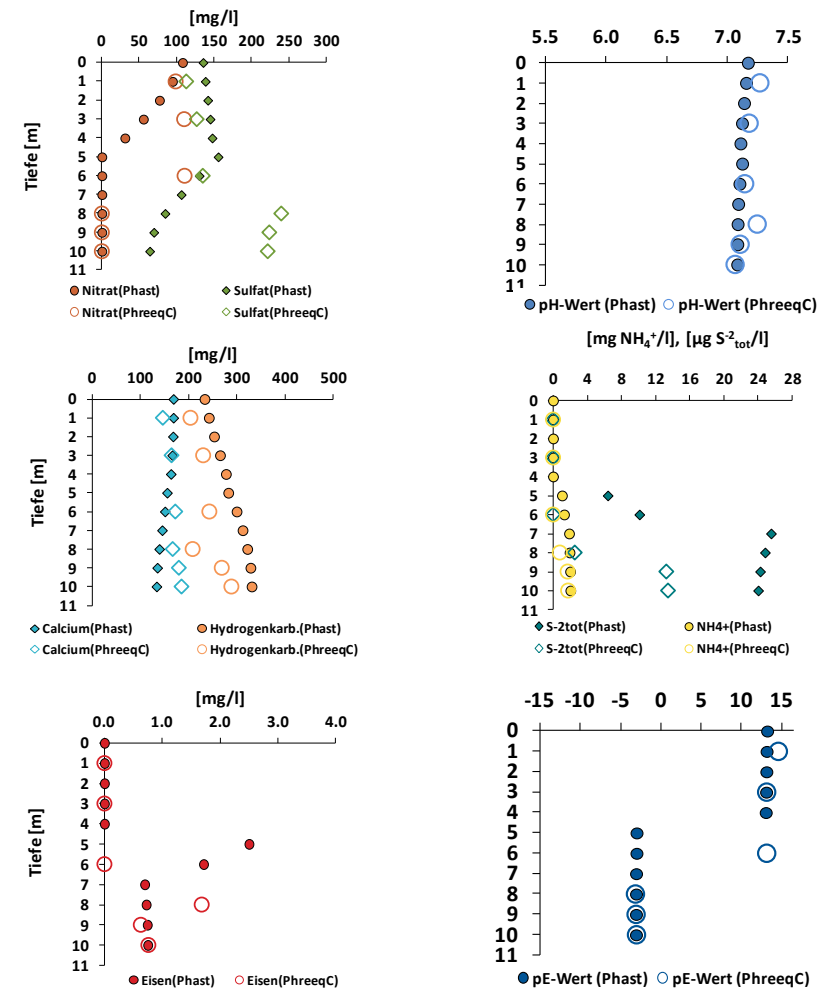


Abb. 7-59: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in der Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2008

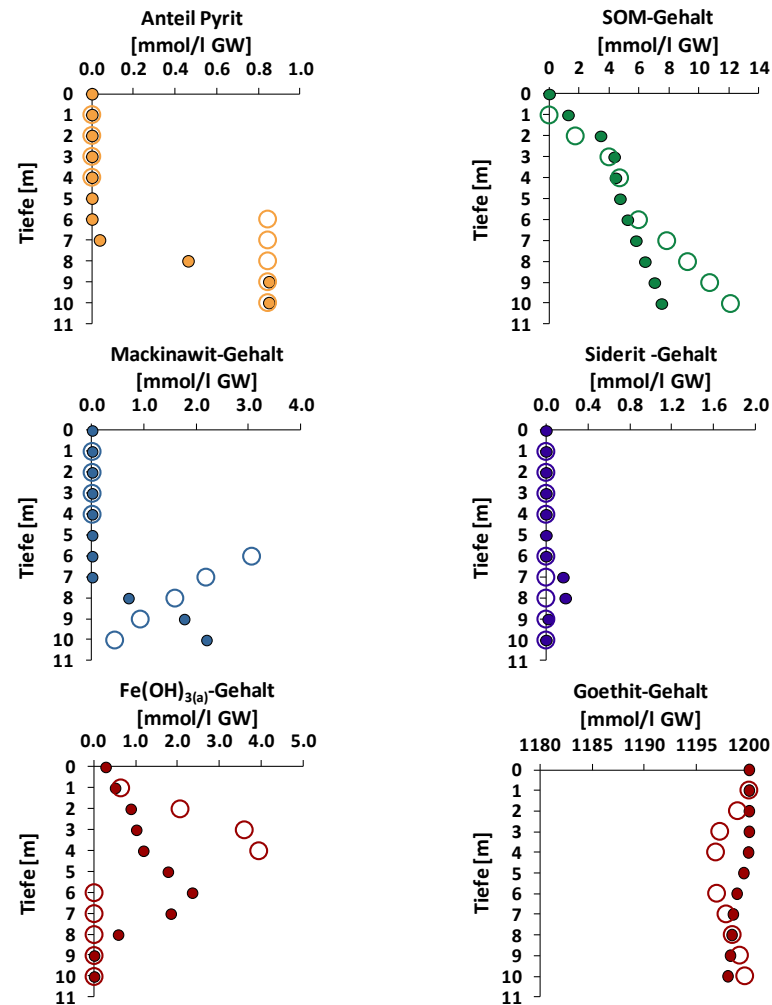


Abb. 7-60: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2008

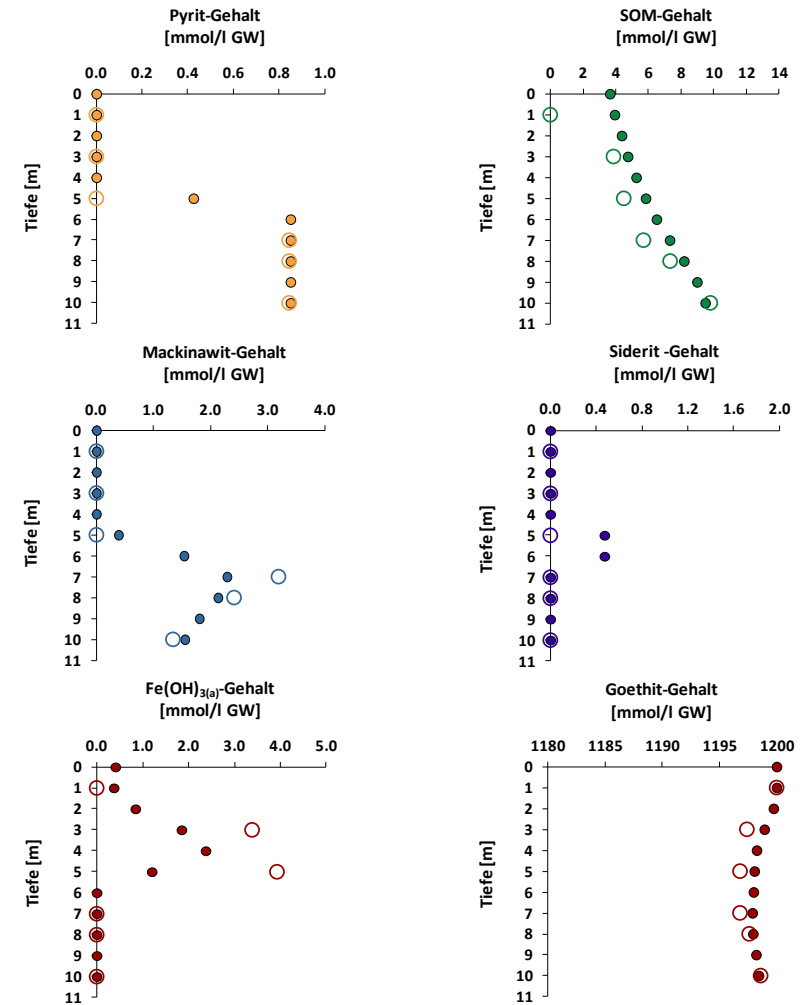


Abb. 7-61: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2008

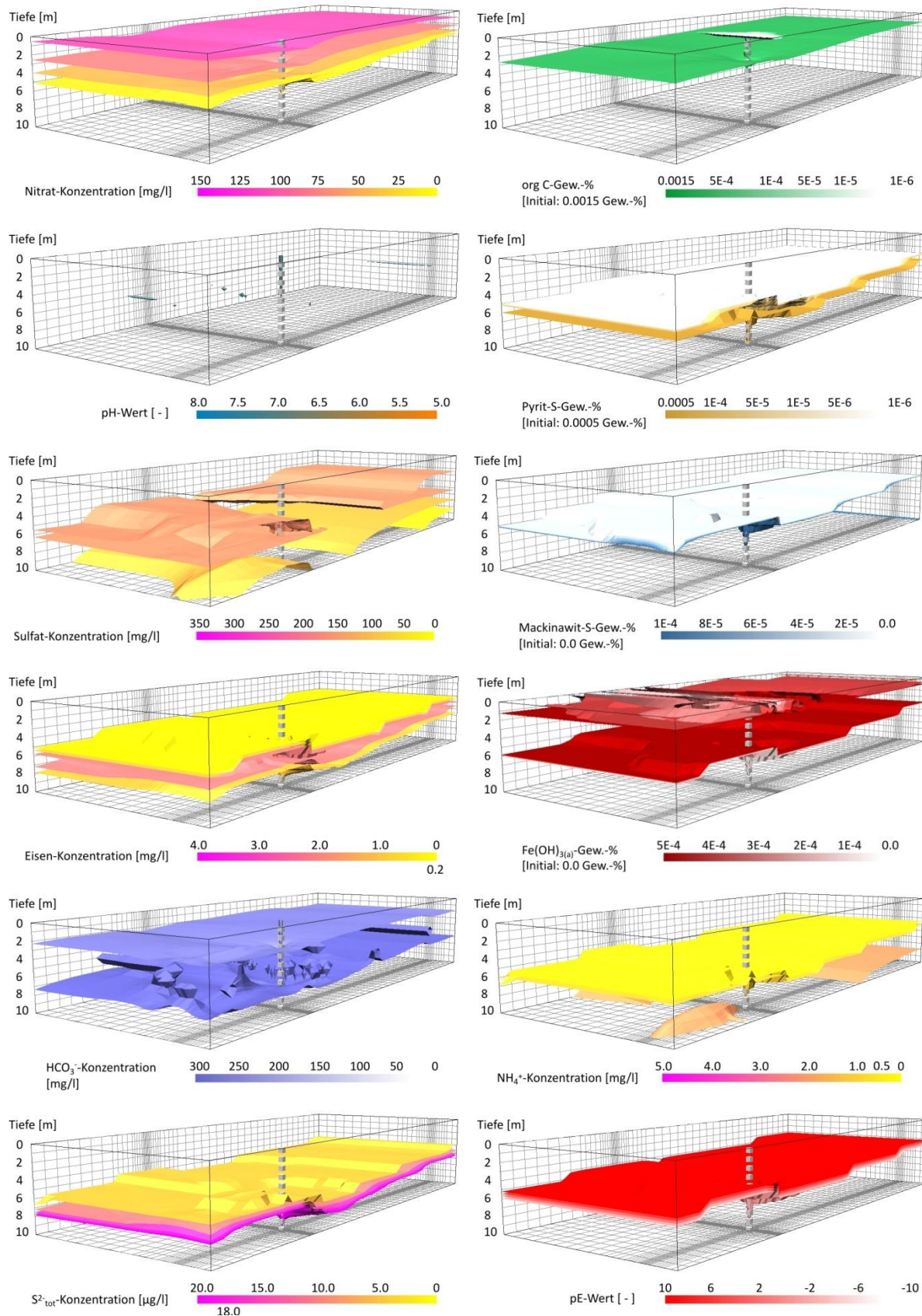


Abb. 7-62: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2008 - Darstellung der Isoflächen

7. Generische Modelle

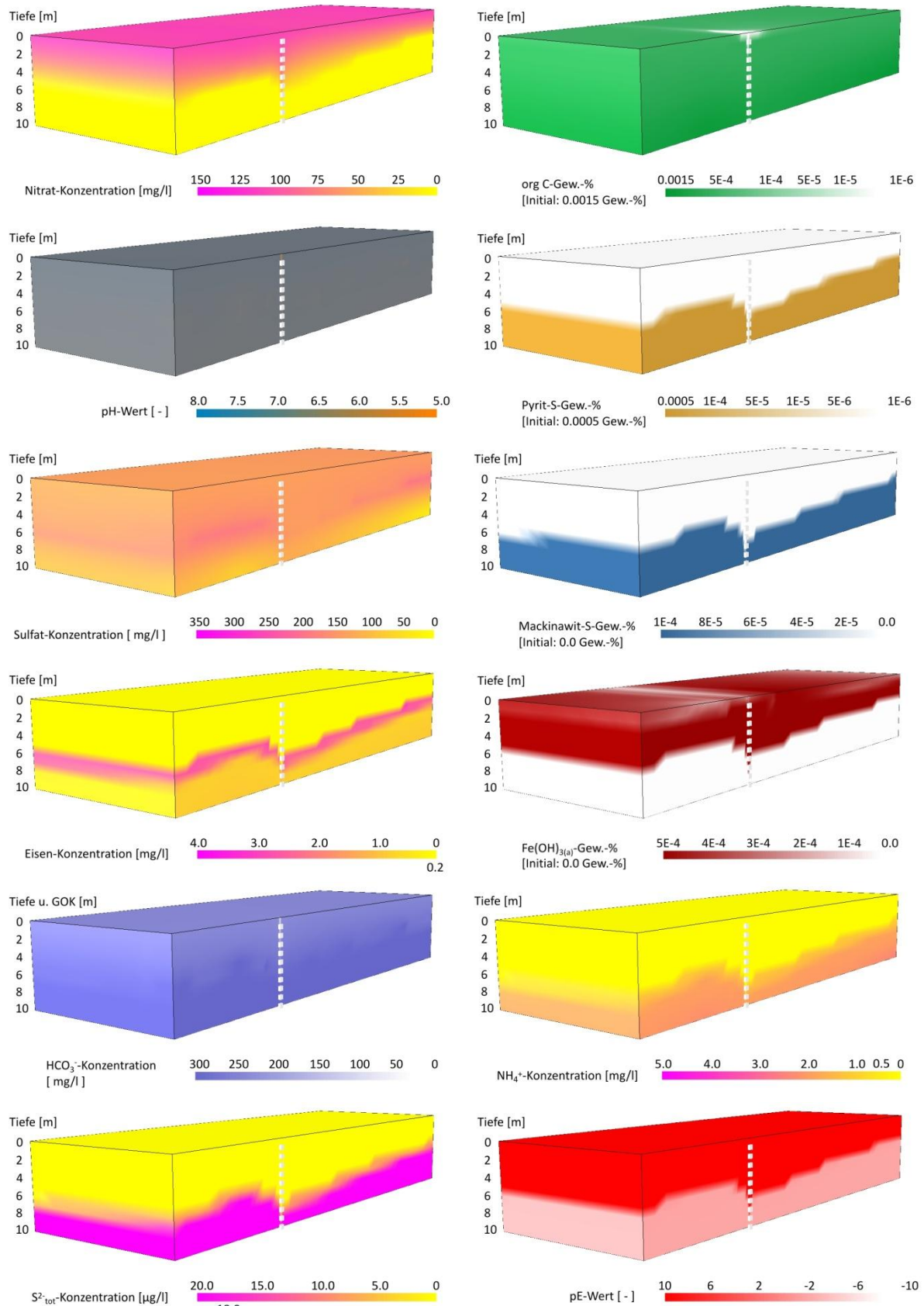


Abb. 7-63: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2008 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung

7.2.5 Im Modelljahr 2058 ablaufende Prozesse

Der Düngemiteleintrag hat sich im Modell seit 2010 nicht mehr geändert. Bei der mittleren Verweilzeit von 13 Jahren des Grundwassers im PHAST-Modell wird die Hälfte des eingetragenen konservativen Tracers gefördert. Innerhalb von 48 Modelljahren wird von dem eingetragenen konservativen Tracer 90 % gefördert. Folglich sind die im Modelljahr 2058 ablaufenden Prozesse mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einen gleichbleibenden Düngemiteleintrag zurückzuführen. Der Redoxsprung, der die Eisen(III)-Reduktion anzeigt, liegt im Anstrombereich des Förderbrunnens in einer Tiefe von 8 m bis 9 m und in der Mitte des Einzugsgebiets in einer Tiefe von 6 m bis 7 m. Im Modelljahr 2008 lag dieser Redoxsprung noch in einer Tiefe von 7 m bis 8 m im Anstrombereich des Förderbrunnens und in der Mitte des Wassereinzugsgebiets bei 4 m bis 5 m. Somit lief die chemo-organotrophe Denitrifikation in einem Zeitraum von 50 Modelljahren in über der Hälfte des Grundwasserleiters ab.

Im unmittelbaren Anstrombereich des **Förderbrunnens** nimmt die Nitrat-Konzentration langsam über die Tiefe ab, wobei erst in einer Tiefe von 6 m weniger als 50 mg/l Nitrat vorliegt (Abb. 7-66, Abb. 7-68). Zusätzlich nimmt die Sulfat-Konzentration langsam über die Tiefe zu, was auf den Einfluss der chemo-lithotrophen Denitrifikation und einer anschließenden Dispersion auf der Fließstrecke hinweist. Entsprechend der Abnahme der Nitrat-Konzentration findet ein leichter Anstieg der Hydrogenkarbonat-Konzentration statt, der möglicherweise aus der chemo-organotrophen Denitrifikation stammt. Der SOM-Gehalt zeigt eine deutliche Abnahme über die gesamte Tiefe. Dabei hat sich der SOM-Gehalt in der oberen Hälfte des Grundwasserleiters in den vergangenen 50 Modelljahren halbiert. Vom ursprünglichen SOM-Gehalt zu Modellbeginn liegen ungefähr 15 % in diesem Tiefenbereich vor. Der SOM-Gehalt hat durch die chemo-organotrophe Denitrifikation deutlich abgenommen und kann die Rohwasser-Konzentration von Nitrat kaum beeinflussen. Hingegen wird in den Grundwasserleiter eingetragener gelöster Sauerstoff (nicht dargestellt) vollständig abgebaut.

In der Mitte des Wassereinzugsgebiets befindet sich bis zu einer Tiefe von 6 m Nitrat, wobei bis zu einer Tiefe von 3 m die Nitrat-Konzentration über 50 mg/l liegt (Abb. 7-67, Abb. 7-69). $O_2(aq)$ liegt im Grundwasserleiter nicht vor. Ab einer Tiefe von 7 m findet die Sulfat-Reduktion statt, die zu einer sehr geringen Abnahme der Sulfat-Konzentration und zu einem starken Anstieg der Sulfid-Konzentration führt, was wiederum eine Mackinawit-

Bildung ermöglicht. Der SOM-Gehalt nimmt wie im Anstrombereich des Förderbrunnens langsam über die Tiefe zu. Dieser langsame Anstieg liegt an dem Düngemiteleintrag über die Grundwasserneubildung. An der Grundwasseroberfläche liegen höhere Nitrat-Konzentrationen als in einer Tiefe von 4 m vor, wo auf dem bisherigen Fließweg die chemo-organotrophe Denitrifikation bereits ablief. Dadurch tritt ein höherer SOM-Gehalt mit zunehmender Tiefe auf. Da die Sulfat-Reduktion langsamer als die Denitrifikation abläuft, liegen in der reduzierenden Zone höhere SOM-Gehalte vor. Entlang der Fließstrecke nimmt der SOM-Gehalt leicht ab. So sind die SOM-Gehalte im Anstrombereich des Förderbrunnens etwas geringer als in der Mitte des Wassereinzugsgebiets. Bei der PHAST-Modellierung erfolgt die Oxidation von SOM wesentlich gleichmäßiger als im PHREEQC-Modell, da durch die Grundwasserströmung und den Stofftransport eine gleichmäßige und gleichzeitige Verteilung von Spezies-Konzentrationen auf dem Fließweg ermöglicht. Dadurch findet im gesamten Grundwasserleiter eine gleichmäßigere chemo-organotrophe Denitrifikation oder Sulfat-Reduktion statt.

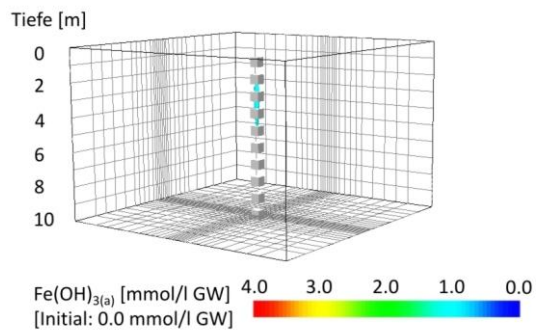
Weiterhin zeigt sich im unteren Bereich des Grundwasserleiters, dass die Sulfat-Konzentration auf der Fließstrecke von der Mitte des Wassereinzugsgebiets bis zum Förderbrunnen zunimmt, obwohl in beiden Tiefenbereichen reduzierende Bedingungen auftreten. Auch kann eine direkte Zunahme der Sulfat-Konzentration durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation durch diese reduzierenden Bedingungen ausgeschlossen werden. Möglicherweise erfolgt durch den dispersiven Stofftransport (longitudinale, horizontale transversale und vertikale transversale Dispersion) eine Vermischung von hohen Sulfat-Konzentrationen durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation und niedrigen Sulfat-Konzentrationen durch die Sulfat-Reduktion auf dem Fließweg. Diese Vermischung erfolgt dabei in drei Dimensionen im Raum und führt möglicherweise zu einer über die Tiefe gleichbleibenden und über die Fließstrecke zunehmenden Sulfat-Konzentration. Hingegen treten hohe Einzelwerte wie bei der Eisen-Konzentration in 7 m Tiefe durch hydrogeochemische Prozesse in der direkten Nähe der Grundwassermessstelle auf, da keine Vermischung durch die Dispersion mit den umgebenden Eisen-Konzentrationen durch den Stofftransport stattfindet. In diesem Fall kann, da die Sulfat-Konzentration nicht ansteigt, diese hohe Eisen-Konzentration auf die Lösungsreaktion von Siderit oder Goethit zurückgeführt werden.

Im **3D-Schnitt** zeigt sich eine deutliche Abnahme der SOM-Gehalte, die als Gewichtsprozent des organischen Kohlenstoffs (org C-Gew.%) umgerechnet sind (Abb. 7-70, 148

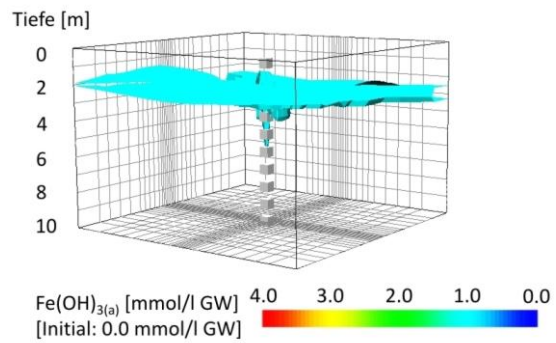
Abb. 7-71). In einer Tiefe von ungefähr 6 m bis 9 m hat der Anteil von SOM um den Faktor 3 seit Modellbeginn abgenommen. Jedoch befindet sich im gesamten Grundwasserleiter noch ein sehr geringer Anteil von 0,0001 org C-Gew.-% an der Grundwasseroberfläche. Obwohl durch die chemo-organotrophe Denitrifikation und Sulfat-Reduktion der org C-Gew.-% deutlich im gesamten Modellzeitraum abgenommen hat, zeigt sich der Einfluss der Grundwasserströmung und des Stofftransports. Die Isofläche für 0,0005 org C-Gew.-% zeigt mit der Tiefenabnahme im Anstrombereich des Förderbrunnens und eine vergleichsweise höheren Lage an der Gitterbegrenzung einen Einfluss der Grundwasserströmung auf die Reaktionskinetik. Da das Grundwasser schneller im Anstrombereich des Förderbrunnens fließt, findet dort ein höherer Stofftransport und somit ein höherer Umsatz durch die Reaktionskinetik statt.

Abschließend kann die Entwicklung des $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Gehalts über die Zeit im Bereich des Förderbrunnens dargestellt werden (Abb. 7-64, Abb. 7-65). $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ wird ausgefällt, wenn reduzierende Grundwässer, welche Fe^{2+} enthalten, und oxidierende Grundwässer, welche O_2 oder NO_3^- enthalten, miteinander gemischt werden. Diese Mischung erfolgt häufig im direkten Bereich des Förderbrunnens (graue Kästchen) und führt zur Verockerung des Förderbrunnens und zu dessen Kolmation. Im Modelljahr 1958 bildet sich im Förderbrunnen bis zu einer Tiefe von 5 m $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$. Selbst bei geringem Düngemiteleintrag findet eine Verockerung des Förderbrunnens statt, während im Anstrombereich kein $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ ausfällt. In dem Zeitraum von 1978 bis 2058 liegt die Grenze des $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Vorkommens im Förderbrunnen wesentlich tiefer als im umliegenden Anstrombereich. Dies zeigt, dass sich durch die spezifischen Mischungsverhältnisse bevorzugt $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ bildet und eine Brunnenverockerung auftritt. Über diesen Zeitraum bildet sich im Anstrombereich eine $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Schicht, die mit zunehmender Modellzeit an Mächtigkeit gewinnt. Durch den dauerhaften Düngemittelantrag und der Denitrifikation bilden sich eine oxidierende und eine reduzierende Zone aus, die durch die Mischung im Förderbrunnen und dessen Anstrombereich zu einer Brunnenverockerung führt.

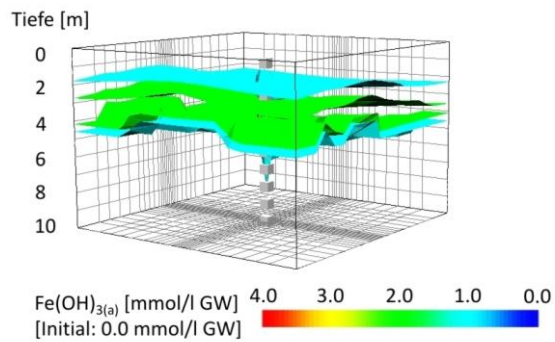
1958



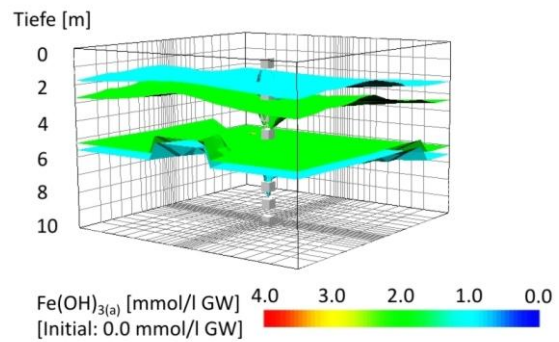
1978



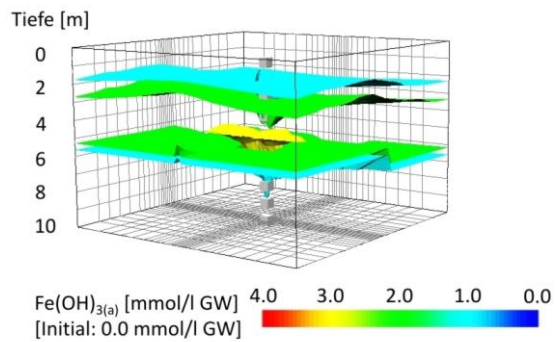
1998



2018



2038



2058

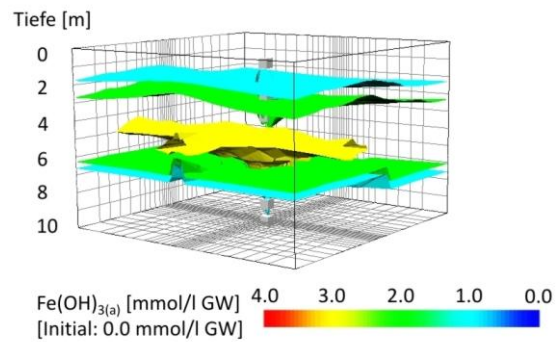


Abb. 7-64: Entwicklung der Fe(OH)_{3(a)}-Gehalte um den Förderbrunnen (graue Kästchen) in Zeitschritten von 20 Jahren ab dem Modelljahr 1958

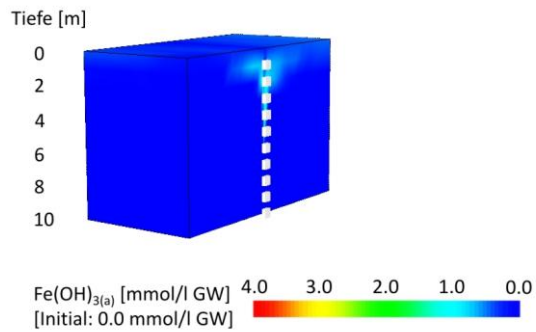
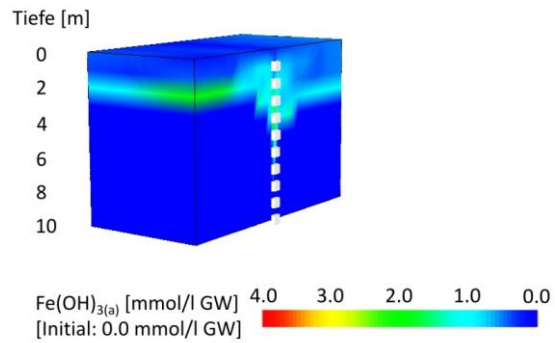
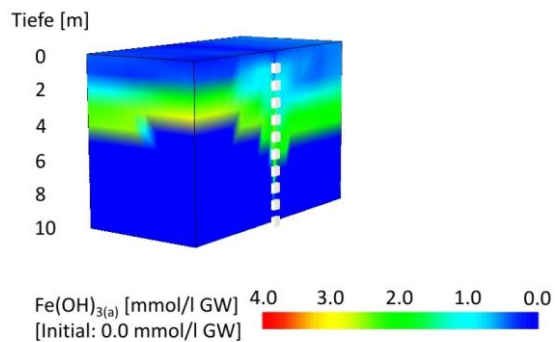
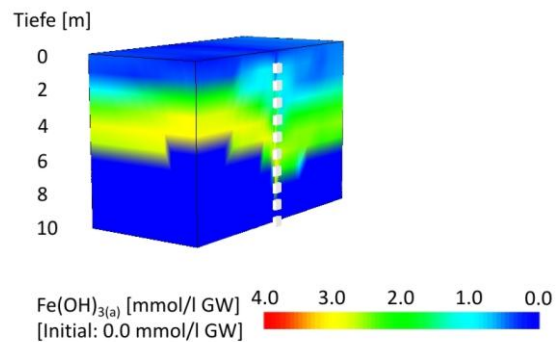
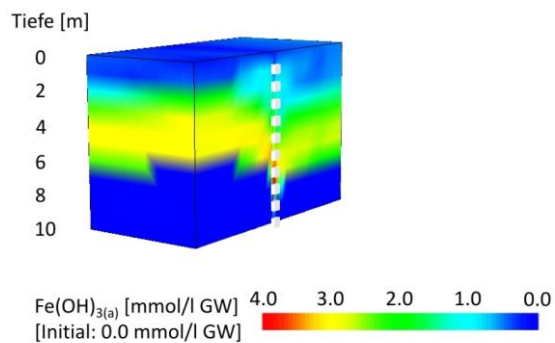
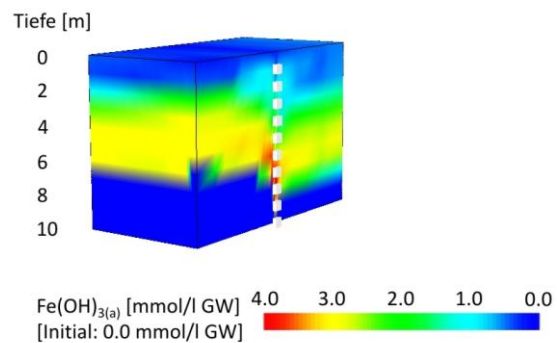
1958**1978****1998****2018****2038****2058**

Abb. 7-65: Entwicklung der $\text{Fe(OH)}_{3(a)}$ -Gehalte um den Förderbrunnen (graue Kästchen) in Zeitschritten von 20 Jahren ab dem Modelljahr 1958

7. Generische Modelle

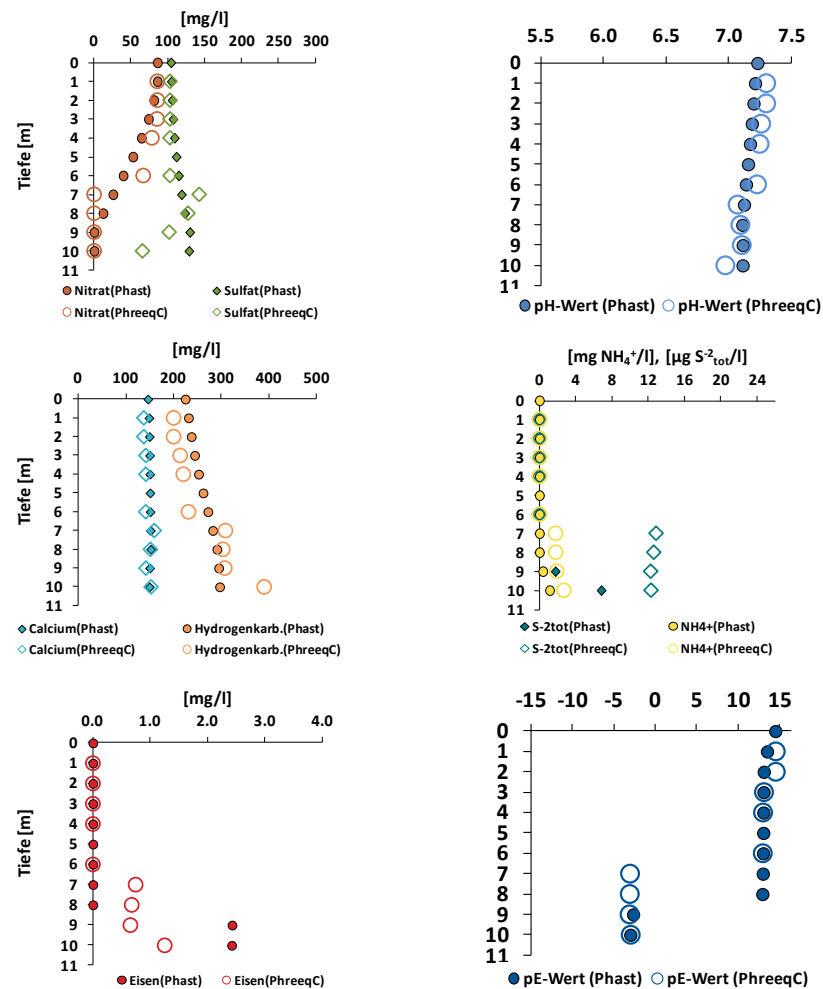


Abb. 7-66: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2058

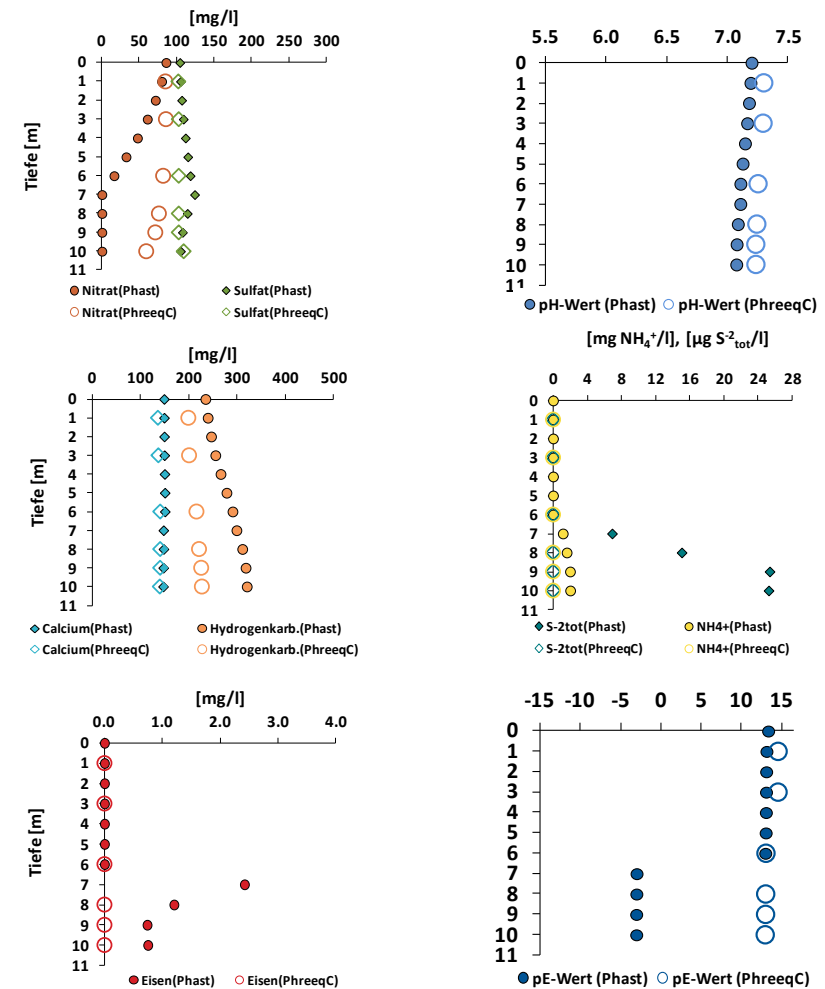


Abb. 7-67: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in der Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2058

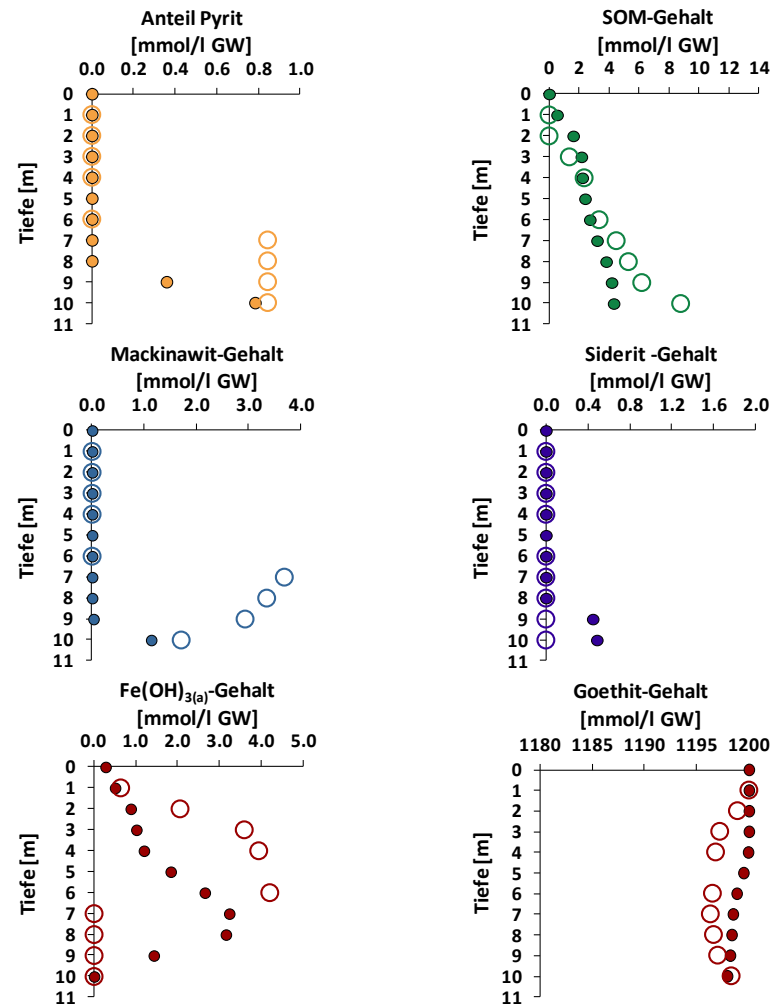


Abb. 7-68: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2058

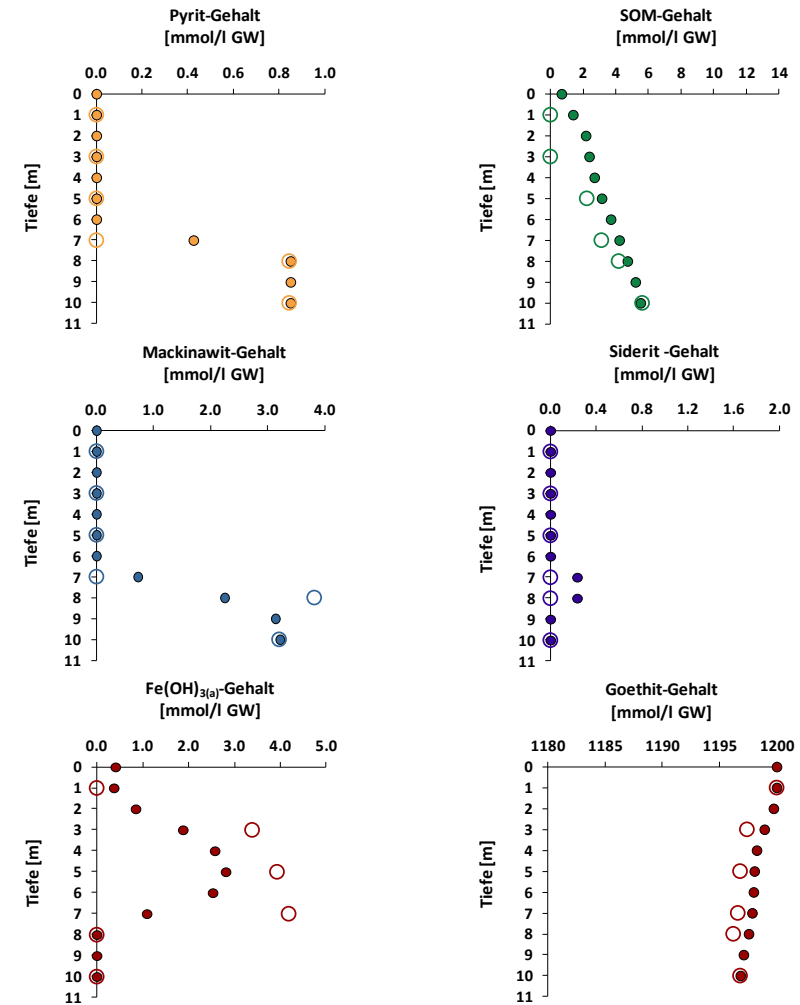


Abb. 7-69: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte der des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2058

7. Generische Modelle

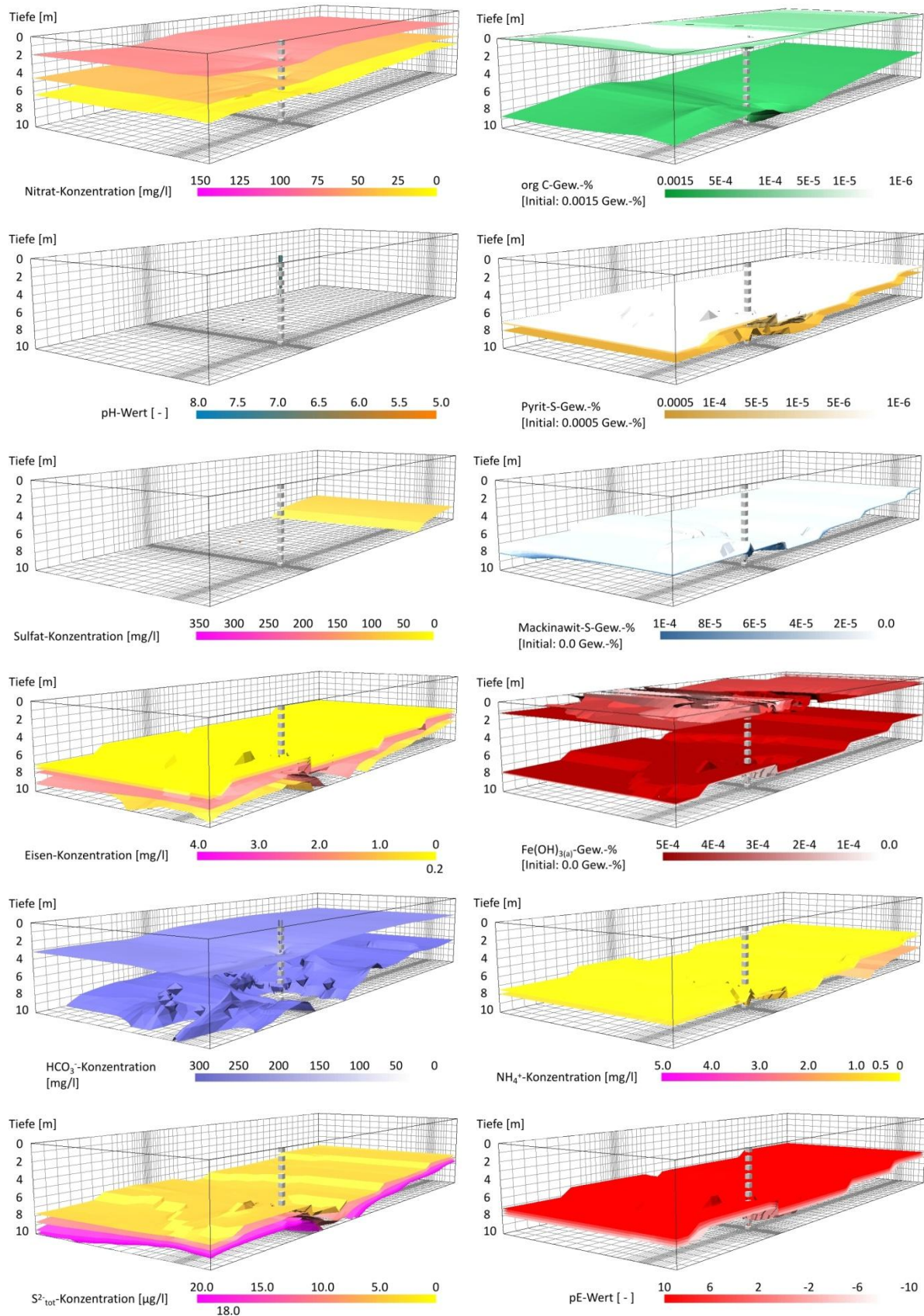


Abb. 7-70: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2058 - Darstellung der Isoflächen

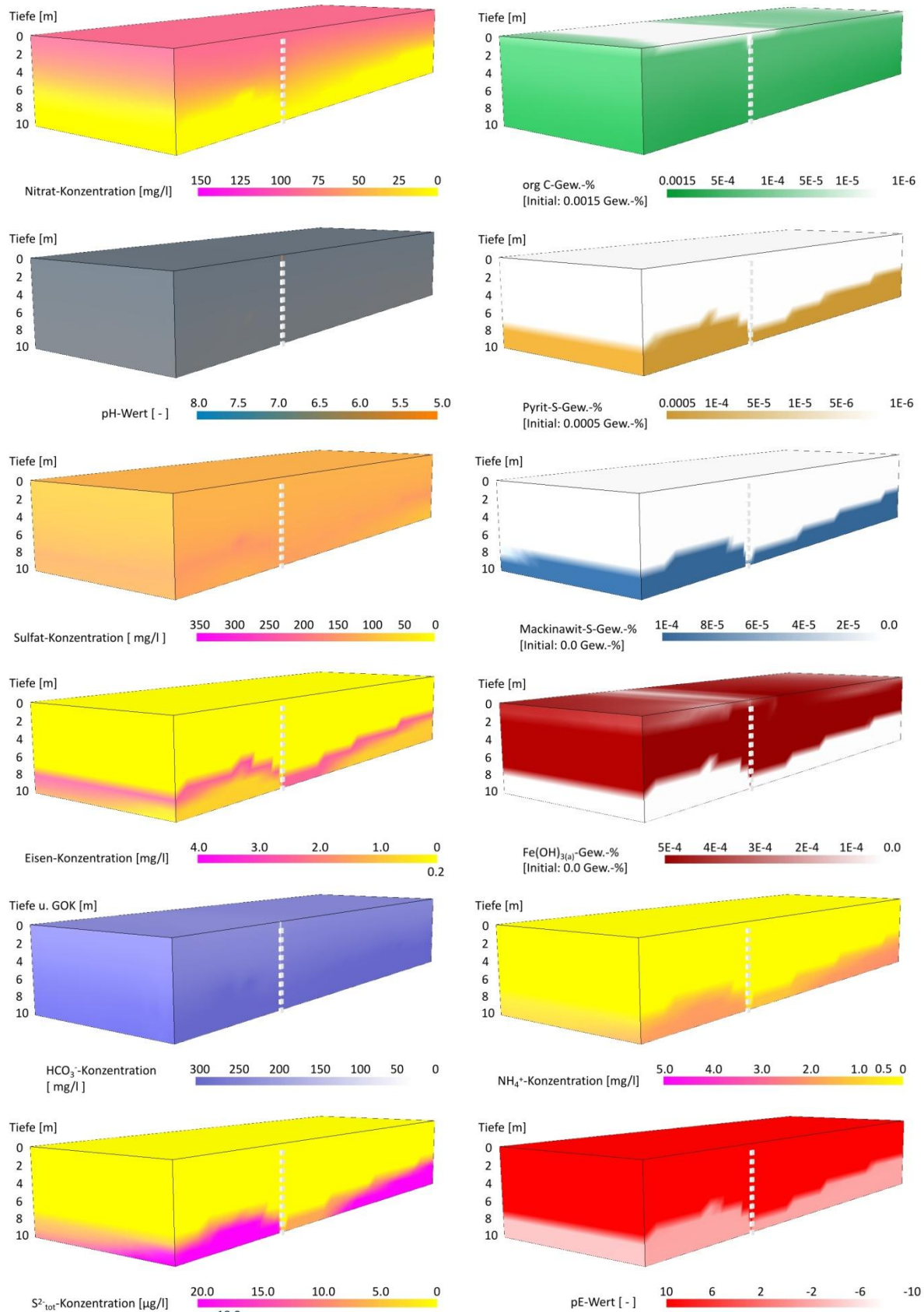


Abb. 7-71: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2058 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung

7.2.6 Zusammenfassung der PHAST-Modellierungsergebnisse

Das Programm PHAST ist ein Werkzeug um hydrogeochemische Prozesse im Grundwasserleiter zu berechnen, zu verstehen und dieses Verständnis zu erweitern. Dabei werden die Auswirkungen von hydrogeochemischen Prozessen auf die Spezies-Konzentration des Grund- und Rohwassers, sowie der Stoffgehalte im Feststoffgerüst räumlich und zeitlich beschrieben. Mit Hilfe der hydrogeochemischen Modellierung können somit die langzeitlichen Auswirkungen von Denitrifikation auf die Grundwasserbeschaffenheit beschrieben werden. Um die Auswirkungen des Zusammenhangs von hydrogeochemischen und geohydraulischen Prozessen allgemein zu analysieren, wird bewusst ein generisches Modell aufgebaut und auf die Modellierung eines realen Trinkwassereinzugsgebiets verzichtet. Prozesse, welche die Denitrifikation betreffen, können in der Auswirkung auf die Grundwasserbeschaffenheit theoretisch verstanden und erklärt werden, um das daraus gewonnene Wissen auf beliebige Trinkwassereinzugsgebiete projizieren zu können.

Die Nitrat-Konzentration überschreitet unter den im Modell gewählten Parameter dauerhaft den Trinkwassergrenzwert von 50 mg/l (siehe Abb. 7-37) im geförderten Rohwasser. Dabei befindet sich im tieferen Bereich des Grundwasserleiters noch ein hohes Denitrifikationspotential, da der Verlust von reaktivem Nitrat reduzierenden Feststoffphasen zuerst im oberflächennahen Bereich stattfindet und langsam in die Tiefe wandert. Eine Abnahme des Düngemiteleintrags im Modelljahr 2000 mindert die Nitrat-Konzentration im Rohwasser kaum, da zu diesem Zeitpunkt der obere Bereich des Grundwasserleiters deutlich an Denitrifikationspotential verloren hat. Durch den langzeitlichen Düngemiteleintrag von 50 Modelljahren hat ungefähr die Hälfte der gesamten Mächtigkeit des Grundwasserleiters die Fähigkeit zur chemo-lithotropen Denitrifikation verloren. Dieser Verlust ist ausreichend, um den Trinkwassergrenzwert im Rohwasser zu überschreiten. Da durch die chemo-organotrophe Denitrifikation die Nitrat-Konzentration lediglich langsam und geringfügig abnimmt, müsste der Düngemiteleintrag wesentlich stärker begrenzt werden.

Dabei unterscheidet sich die Auswirkung der Denitrifikation innerhalb des Modellgebiets deutlich. Durch die kurzen Fließwege im brunnennahen Bereich erfolgt ein höherer Stofffluss an Nitrat, der zu einer verstärkten Abnahme der Reduktionsmittel Pyrit, Mackinawit und Siderit führt. Dies führt zu einer stärkeren Abnahme des Denitrifikationspotentials im Bereich des Förderbrunnens als zum Beispiel in der Mitte des Modellgebiets. Somit wird

Nitrat innerhalb der kurzen Fließzeiten im brunnennahen Bereich und im oberflächennahen Bereich lediglich durch die chemo-organotrophe Denitrifikation umgesetzt. Der Düngemittelintrag fließt beinahe ungehindert in den Förderbrunnen und der Trinkwassergrenzwert wird überschritten. Der Förderbrunnen beziehungsweise die Menge des geförderten Grundwassers beeinflusst die Tiefenverteilung des Reduktionsmittels im Grundwasserleiter und somit die Nitrat-Konzentration im Rohwasser. Im brunnenfernen Bereich des Grundwasserleiters nimmt der Pyrit-, Mackinawit- und Siderit-Gehalt langsamer als im Anstrombereich des Förderbrunnens ab. Dennoch verliert der Grundwasserleiter langfristig Reduktionspotential mit entsprechenden Konsequenzen zur Minderung des Düngemittelintrags oder zur Änderung der Flächennutzung.

Im Modell zeigt sich, dass sich das Potential zur chemo-lithotropen Denitrifikation im Grundwasserleiter aufbauen kann. Durch die Sulfat-Reduktion und im Grundwasser gelöstes Fe^{2+} kann sich Mackinawit bilden. Dabei hängt die Mackinawit-Bildung hauptsächlich von der Reaktivität des organischen Materials ab. Die Reaktivität ist jedoch schwer zu quantifizieren und kann in der Natur wesentlich geringer als im Modell sein, da z. B. SOM im Grundwasserleiter seit der Genese des Grundwasserleiters an der Sulfat-Reduktion beteiligt war. Dennoch zeigt das Modell, dass der Mackinawit-Gehalt sich im Grundwasserleiter unter reduzierenden Bedingungen aufbaut und sich somit Nitratabbauvermögen bilden kann. Da die Reaktivität von SOM über einen langen Zeitraum erhalten bleibt und SOM im Modell langsam umgesetzt wird, wäre es möglich, dass sich bei einem vollständigen Verzicht von Düngemittelinträgen Mackinawit bildet und sich reduzierende Bedingungen im Grundwasserleiter erneut einstellen.

Das reaktive Stofftransportmodell zeigt, wie sich mehrere Prozesse in einem Grundwasserleiter überlagern. So kann an der Sulfat-Konzentration neben der chemo-lithotropen Denitrifikation auch der Einfluss des Stofftransports aufgezeigt werden. Durch den dispersiven Stofftransport kann sich die Sulfat-Konzentration unter reduzierenden Bedingungen erhöhen, obwohl die Sulfat-Reduktion in diesem Bereich auftritt. So erfolgt auf langen Fließwegen eine Mischung der im Grundwasser vorliegenden Spezies über die Tiefe. Eine Mischung über die Breite eines Grundwasserleiters wird nicht untersucht. Andererseits können hohe Sulfat-Konzentrationen durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation in einen bestimmten Tiefenbereich auftreten. Dieser Prozess setzt hohe Sulfat-Konzentrationen für einen kleinen Bereich frei. Diese hohen Sulfat-Konzentrationen werden auf dem Fließweg

zum Förderbrunnen wieder durch die Dispersion vermischt. Somit überlagern sich in einem Grundwasserleiter stets mehrere Prozesse mit einer unterschiedlichen räumlichen Ausbreitung. Eine geringe räumliche Ausbreitung besitzen hydrogeochemische Reaktionen, die in einem kleinen Bereich, im Modell in einer Zelle, ablaufen. Die Reaktionsprodukte zeigen für kleine Bereiche hohe Konzentrationen. Eine hohe räumliche Ausbreitung besitzt der Stofftransport, der sich aus Advektion und Dispersion zusammensetzt. Durch den Stofftransport werden hohe Konzentrationen über einen langen Fließweg über die Tiefe und Fläche verteilt und es treten im Raum gleichmäßige Spezies-Konzentrationen auf. Im Modell überlagern sich beide Prozesse, so dass häufig die Entwicklung von Spezies-Konzentrationen einem einzelnen Prozess nicht zuzuordnen ist. Eine Folge davon ist, dass zum Beispiel keine hohen Sulfat-Konzentrationen im Grundwasserleiter auftreten, obwohl die chemo-lithotrophe Denitrifikation abläuft. Durch den Einfluss des Stofftransports werden Spitzen in der Sulfat-Konzentration abgeschwächt und die Sulfat-Konzentrationen sind lediglich erhöht. Dadurch kann in realen Grundwassermessstellen der Einfluss der chemo-lithotropen Denitrifikation schwer erkannt werden, da sich die Sulfat-Konzentration vom geogenen Hintergrund kaum unterscheidet.

Am Beispiel der Siderit-Gehalte im Grundwasserleiter wird deutlich, dass sich hydrogeochemische Reaktionen unterschiedlich räumlich ausprägen. Trotz homogener Anfangsbedingungen im Modell treten unterschiedliche Verteilungen der Siderit-Gehalte im Grundwasserleiter auf. Diese zeigen zusätzlich eine ständige zeitliche Änderung, so dass sich einzelne „Fronten“ im Grundwasserleiter ausbilden, die eine Lösungsreaktion oder Fällungsreaktion auslösen. Somit sind einzelne Reaktionsfronten auf einen bestimmten Bereich begrenzt, welcher sich über die Zeit räumlich ändert. Dennoch tritt ein allgemeiner Trend auf, der dazu führt, dass der reduzierende Bereich im Grundwasserleiter langsam an Mächtigkeit abnimmt.

Im Vergleich zum PHREEQC-Modell zeigt das PHAST-Modell eine gute Übereinstimmung der einzelnen Spezies-Konzentrationen und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Raum und in der Zeit. Zwar unterscheiden sich auf Grund der verschiedenen Grundwasserströmung die Tiefenbereiche der einzelnen Konzentrationen und Gehalte, aber die Tendenz bleibt vergleichbar. Hydrogeochemische Prozesse werden mit dem Programm PHAST abgebildet. Folglich kann PHAST für weitere Aufgaben, wie die Modellierung der Roh- und Grundwasserbeschaffenheit von realen Einzugsgebieten verwendet werden. Jedoch zeigt sich, dass

die Verknüpfung von hydrogeochemischen und geohydraulischen Prozessen komplex ist und der Aufbau eines hydrogeochemischen Verständnisses mit PHREEQC sinnvoll ist. Danach kann ein PHAST-Modell aufgebaut und somit der Einfluss des reaktiven Stofftransports angewandt werden.

Die numerische Dispersion beeinflusst den Stofftransport und folglich die hydrogeochemischen Prozesse im Grundwasserleiter. Dies führt zu einer Verzerrung der Spezies-Konzentration durch die numerische Dispersion während des Stofftransports, so dass sich die Spezies-Konzentration stärker im Grundwasserleiter ausbreitet. Dadurch können hydrogeochemische Prozesse eher ablaufen. Inwieweit die numerische Dispersion den Ablauf von hydrogeochemischen Prozessen stört, ist aus den Modellergebnissen nicht ersichtlich. Bei hydrogeochemischen Reaktionen wirkt sich die numerische Dispersion jedoch lediglich für die Nachbarzellen des Modells aus. Möglicherweise werden dadurch Stofffronten unscharf abgebildet. Dennoch werden wesentliche modellierten hydrogeochemische Prozesse im Grundwasserleiter nicht durch die numerische Dispersion gestört.

Mit PHAST liegt ein Programm vor, das hydrogeochemische und geohydraulische Modelle miteinander verbindet. Dadurch werden hydrogeochemische Prozesse mit der Grundwasserströmung und dem Stofftransport gekoppelt. Dadurch zeigt sich, dass im Rohwasser der Trinkwassergrenzwert für Nitrat überschritten werden kann, obwohl die Hälfte der gesamten Mächtigkeit des Grundwasserleiters noch ein hohes Denitrifikationspotential besitzt. Selbst eine Abnahme des Nitratreintrags hat dann einen geringen Effekt auf die Rohwasser-Konzentration, da durch die verbliebene chemo-organotrophe Denitrifikation die Nitrat-Konzentration im Grundwasserleiter sehr langsam abnimmt und die Nitrat-Konzentration im Rohwasser kaum abnimmt. Dabei zeigt sich, dass die Grundwasserströmung die Denitrifikation im Grundwasserleiter deutlich beeinflusst. Dies erfolgt als theoretisches Modell unter homogenen Bedingungen im Grundwasserleiter, kann aber an heterogene Bedingungen angepasst werden. Somit können langzeitliche Auswirkungen von Denitrifikation auf die Grundwasserbeschaffenheit auf beliebige reale Einzugsgebiete erweitert werden.

8 Konsequenzen für die Wasserversorgung

Die hydrogeochemische Modellierung mit PHAST und PHREEQC ist ein Werkzeug, um hydrogeochemische Prozesse, die räumlich und zeitlich im Grundwasserleiter ablaufen, darzustellen. Mit Hilfe der Modellierung kann somit die gemessene Grundwasserbeschaffenheit hydrogeochemischen Reaktionen zugeordnet werden, um das System des Grundwasserleiters besser zu verstehen. Zusätzlich kann die Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit in einzelnen Förderbrunnen nachverfolgt und prognostiziert werden. Für das generische PHREEQC- und PHAST-Modell liegen keine Szenario-Rechnungen und Parameter-Studien vor, dennoch können mit den verwendeten Modell-Parametern entscheidende Auswirkungen auf die Grundwasser- und Rohwasserbeschaffenheit festgestellt werden. Das PHREEQC-Modell ermöglicht das Verständnis von hydrogeochemischen Zusammenhängen in einem Grundwasserleiter, die mit Hilfe des PHAST-Modells in 3D dargestellt werden können.

Nitrat wird durch landwirtschaftliche Flächennutzung in den Grundwasserleiter eingetragen. Das eingetragene Nitrat reagiert auf dem Transportweg von der Grundwasseroberfläche zum Förderbrunnen mit reaktiven Feststoffphasen und wird dabei reduziert. Durch den dauerhaften Nitratreintrag werden hohe Mengen an reaktiven Feststoffphasen umgesetzt. Das Nitratabbauvermögen in einem Grundwasserleiter geht unwiederbringlich verloren. Als langfristige Folge steigt die Nitrat-Konzentration im Rohwasser, wobei sich in Abhängigkeit des verwendeten Modells der Zeitpunkt zur Überschreitung des Trinkwassergrenzwertes unterscheiden kann. Beide Modelle zeigen jedoch, dass nach Überschreitung des Trinkwassergrenzwertes noch hohe Mengen an reaktiven Feststoffphasen im Grundwasserleiter vorliegen. Diese befinden sich jedoch nicht im oberflächennahen Bereich und können nur einen geringen Anteil des eingetragenen Nitrats umsetzen. Demzufolge hängt die Fähigkeit zum Nitratumsatz neben den Stoffgehalten im Feststoffgerüst auch von deren Lage im Grundwasserleiter ab.

Das PHREEQC-Modell zeigt wie hydrogeochemische Prozesse zusammenhängen und, dass eine reine Betrachtung von stöchiometrischen Gleichungen nicht die Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit erklären kann. Dabei zeigt sich, dass sich die Fähigkeit zur chemo-lithotropen Denitrifikation durch Mackinawit im Grundwasserleiter aufbauen kann. Die verwendete Geschwindigkeit der Sulfat-Reduktion liegt im Modell etwas höher als in

quartären Grundwasserleitern in Norddeutschland, dennoch spiegelt der Prozess die Realität wider. Dabei wird im Modell deutlich, dass ein Schwefel- und Eisen-Kreislauf im Grundwasserleiter auftritt, der durch eingetragene Oxidationsmittel und im Grundwasserleiter vorliegendes sedimentär gebundenes organisches Material angetrieben wird. Diese Kreisläufe können in einem Grundwasserleiter schwer gemessen werden, da Grundwassermessstellen häufig nicht regelmäßig über einen langandauernden Zeitraum beprobt werden und durch eine geringe Filterstrecke lediglich einen geringen Bereich des Grundwasserleiters repräsentieren. Durch ein entsprechendes hydrogeochemisches Modell können die ablaufenden Prozesse in einem Grundwasserleiter nachvollzogen werden.

Das PHAST-Modell kombiniert das hydrogeochemische Modell mit der Grundwasserströmung und dem Stofftransport. In einem Einzugsgebiet treten unterschiedliche Abstandsgeschwindigkeiten auf, die die Denitrifikation beeinflussen. So nimmt die Fähigkeit zur Denitrifikation im Anstrombereich des Förderbrunnens schneller ab als in der Mitte des Einzugsgebiets. Zusätzlich zeigt sich, dass hydrogeochemische Prozesse und der Stofftransport sich im Grundwasserleiter überlagern. Durch Überlagerungen von kleinräumigen Prozessen wie hydrogeochemischen Reaktionen mit großräumigen Prozessen wie dem Stofftransport erhöht sich die Komplexität zur Bewertung der Grundwasserbeschaffenheit deutlich. Jedoch kann diese Komplexität nicht durch einzelne analytische Messungen der Grundwasserbeschaffenheit in einem Grundwasserleiter wiedergegeben werden, sondern kann lediglich durch eine Interpretation von vielen analytischen Messungen stattfinden. Mit PHAST liegt ein hydrogeochemisches 3D-Modell vor, das hydrogeochemische Prozesse in Abhängigkeit des Stofftransports durch die Grundwasserströmung berechnet. So werden hydrogeochemische Prozesse in räumlicher und zeitlicher Ausbreitung in einem Grundwasserleiter sichtbar und ermöglichen ein tiefgreifendes Prozessverständnis.

Der Zweck der Trinkwasserversorgung ist es, die menschliche Gesundheit vor den nachteiligen Einflüssen, die sich aus der Verunreinigung von Wasser ergeben, das für den menschlichen Gebrauch bestimmt ist, durch Gewährleistung seiner Genusstauglichkeit und Reinheit zu schützen (TVO 2011). Durch die Endlichkeit des Denitrifikationspotentials im Grundwasserleiter muss der Nitrateintrag unter 50 mg/l betragen, um eine langfristige Nutzung des Grundwassers zur Trinkwasserversorgung zu gewährleisten. Diese Reduktion des Nitrateintrags kann durch eine Verminderung des Düngemiteleintrags oder der Änderung der Flächennutzung erreicht werden. Dabei kann ein hydrogeochemisches Modell

die langfristige Auswirkung von Änderungen der Düngemiteleinträge oder der Flächennutzung im Einzugsgebiet prognostizieren. Somit kann die Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit optimiert werden. Das hier vorliegende hydrogeochemische Modell idealisiert die Flächennutzung durch die Annahme einer flächendeckend landwirtschaftlichen Nutzung im Einzugsgebiet. Der gesamte Nitrateintrag in einem Einzugsgebiet wird durch die Flächennutzung von Wald, Wiese oder Siedlung reduziert. Das hydrogeochemische Modell ist für die wasserwirtschaftliche Planung wichtig, da Auswirkungen von möglichen Flächennutzungsänderungen auf die Grundwasserbeschaffenheit vorhergesagt werden. So kann der Flächenkauf und das Management der Flächennutzung durch die Wasserversorger mit Szenario-Analysen begleitet werden. In vielen Einzugsgebieten liegen bereits im Anstrombereich des Förderbrunnens Wald- oder Wiesenflächen vor, andernfalls ist eine Umwandlung von landwirtschaftlicher Flächennutzung notwendig. Eine konkrete Ableitung zur Flächengröße ist aus dem theoretischen Modell nicht möglich, da diese für jedes Einzugsgebiet in Abhängigkeit der Fördermenge, Düngemiteleintrag, Flächennutzung und Gehalt an reaktiven Feststoffphasen erfolgen muss.

Aus praxisnahen Erfahrungen zeigt sich, dass das analytische Messprogramm der Grundwasserbeschaffenheit einzelner Wasserversorger verbessert werden kann. Das hydrogeochemische Modell kann die Beprobung einzelner Grundwassermessstellen unterstützen, da es hydrogeochemische Prozesse räumlich und zeitlich darstellt und so „vergleichsweise wichtige von unwichtigen“ Grundwassermessstellen unterscheiden kann. So können unterschiedliche Beprobungsintervalle für Grundwassermessstellen in Abhängigkeit der Tiefe, der Flächennutzung und der Entfernung zum Förderbrunnen entwickelt werden, um bisherige Prognosen zu überprüfen, zu widerlegen und das Modell zu verfeinern. Zusätzlich kann langfristig die räumliche Anordnung von Grundwassermessstellen im Einzugsgebiet durch die Kenntnis der räumlichen Verteilung und Entwicklung von hydrogeochemischen Prozessen verbessert werden.

Als weitere Möglichkeit kann das hydrogeochemische Modell berechnen, wie sich eine Änderung der Fördermenge auf die Grundwasserbeschaffenheit auswirkt. Dadurch ändern sich die Grundwasserströmung und der Massenstrom an Nitrat, die zu einer anderen Verteilung der reaktiven Stoffgehalte des Feststoffgerüsts führt. Somit hat die Änderung der Fördermenge einen wichtigen Einfluss auf das Denitrifikationspotential im Grundwasser-

leiter. Eine Abnahme der Fördermenge kann zu einer Abnahme der Nitrat-Konzentration im Rohwasser führen.

Die bisherigen hydrogeochemischen Modelle basieren auf der Annahme, dass die reaktiven Feststoffphasen Pyrit und SOM gleichmäßig über den gesamten Grundwasserleiter verteilt sind. Diese Annahme ist zwar in der Verteilung und Menge sinnvoll, entspricht aber häufig nicht den tatsächlichen Gegebenheiten in einzelnen konkreten Einzugsgebieten. Leider liegen häufig keine analytischen Messwerte zum Pyrit-Schwefel- und organischen-Kohlenstoff-Gehalt im Grundwasserleiter vor. Es wäre hilfreich, dass diese analytischen Messungen von den jeweiligen Wasserversorgern z. B. bei der Bohrung von neuen Messstellen durchgeführt werden. Durch analytische Messungen der reaktiven Feststoffphasen werden reaktive Stofftransportmodelle wesentlich realistischer und helfen mögliche Änderungen im Einzugsgebiet auf die Grundwasserbeschaffenheit besser vorherzusagen.

Hydrogeochemische Modelle können die Veränderung der Flächennutzung, der Düngemiteleinträge und der Fördermenge berücksichtigen und so die Entwicklung der Grundwasser- und Rohwasserbeschaffenheit langfristig vorhersagen. Damit lassen sich Handlungsanweisungen abgeleitet, um den Nitratreintrag und die Flächennutzung zu optimieren, um eine kostenintensive Rohwasseraufbereitung zur Nitrat-Entfernung zu vermeiden. Zusätzlich kann die Analyse der Grundwasserbeschaffenheit und die Planung von Grundwassermessstellen und deren Filtertiefe unterstützt werden.

9 Zusammenfassung

Durch intensive landwirtschaftliche Flächennutzung wird Nitrat in den Grundwasserleiter eingetragen und anschließend von reaktiven Feststoffphasen reduktiv abgebaut. Der Gehalt an Nitrat reduzierenden Stoffen wie Pyrit, Mackinawit, Siderit und sedimentär gebundenes organisches Material nimmt im Grundwasserleiter durch den Nitrat-Eintrag somit langfristig ab. Unter den gewählten Modellbedingungen übersteigt Nitrat den Trinkwassergrenzwert im Rohwasser, wenn ungefähr die Hälfte der reaktiven Feststoffphasen im Grundwasserleiter aufgebraucht ist. Eine anschließende Abnahme des Düngemiteleintrags führt zu keiner wesentlichen Minderung der Nitrat-Konzentration im Rohwasser. Die wichtigste Konsequenz des langanhaltenden Düngemiteleintrags ist der irreversible Aufbrauch des Nitratabbauvermögens und die dauerhafte Umkehrung der Redoxverhältnisse im Grundwasserleiter.

Die Denitrifikation wird im Grundwasserleiter durch komplexe Wechselwirkungen von vielen hydrogeochemischen Reaktionen beeinflusst. Durch die Anwendung eines reaktiven Multi-1D-Stromröhren-Stofftransportmodells und eines 3D-reaktiven Stofftransportmodells kann die Auswirkung von hydrogeochemischen Prozessen auf die Grundwasserbeschaffenheit und den Stoffgehalt des Feststoffgerüsts mit der Grundwasserströmung und dem Stofftransport kombiniert werden. Der hydrogeochemische Modellaufbau umfasst den Stoffeintrag von Düngemitteln und atmosphärischen Depositionen, die Bodenzone, die oxidierende und reduzierende Zone des Grundwasserleiters und den Förderbrunnen mit einer, für die einzelnen Bereiche, charakteristischen hydrogeochemischen Zusammensetzung. Die einzelnen Prozesse werden im Modell durch thermodynamische Gleichgewichtsreaktionen und Reaktionskinetik berechnet. Der geohydraulische Modellaufbau umfasst die Grundwasserneubildung mit anschließender Grundwasserströmung zu einem Förderbrunnen.

Mit den Programmen PHREEQC und PHAST werden hydrogeochemische Prozesse und deren Abhängigkeit vom Stofftransport in einem Grundwasserleiter berechnet. Im Modell werden Prozesse wie die Verlagerung des Redoxsprungs durch die Denitrifikation, die Bildung von Mackinawit und die Brunnenverockerung in der räumlichen und zeitlichen Entwicklung im Grundwasserleiter simuliert. Mit dem Modell werden die Auswirkungen der landwirtschaftlichen Flächennutzung auf die Grundwasserbeschaffenheit und das Feststoffgerüst im Grundwasserleiter im Raum und in der Zeit dargestellt.

10 Literaturverzeichnis

Allison, D. J., Brown S. D., Kevin, J. (1991): MINTEQA2/PRODEFA2 - A geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. - U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, 115pp.

Anderson, M. P., Woessner, W. W. (1992): Applied groundwater modeling: simulation of flow and advective transport. - 1st ed, Academic Press, San Diego, 381pp.

Appelo, C. A. J., Postma, D. (2006): Geochemistry, groundwater and pollution. - 2nd ed, Balkema, Rotterdam, 536pp.

Ball, W. J., Nordstrom, K. D. (1991): WATEQ4F - Users's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. - U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, 185pp.

Barry, D. A., Prommer, H., Miller, C. T., Engesgaard, P., Brun A., Zheng, C. (2002): Modelling the fate of oxidisable organic contaminants in groundwater. - Advances in Water Resources 25, 945-983.

Bear, J., Cheng, A. H. D. (2010): Modeling groundwater flow and contaminant transport - Theory and applications of transport in porous media. - 1st ed, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 834pp.

Benning, L. G., Wilkin, R. T., Barnes, H. L. (2000): Reaction pathways in the Fe-S system below 100°C. - Chemical Geology 167, 25-51.

Benz, M., Brune, A., Schink, B. (1998): Anaerobic and aerobic oxidation of ferrous iron at neutral pH by chemoheterotrophic nitrate-reducing bacteria. - Archives of Microbiology 169, 159-165.

Bergmann, A., Hansen, C., Kübeck, C., van Berk, W. (2010): Ein Prognosewerkzeug zur Berechnung der Nitratausbreitung in wasserwirtschaftlich genutzten Grundwasserleitern (WaWi-Prog) - Abschlussbericht -. - IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung Gemeinnützige GmbH, Mülheim, 158pp.

Berner, R. A. (1970): Sedimentary pyrite formation. - American Journal of Science 268, 1, 1-23.

Berner, R. A. (1984): Sedimentary pyrite formation: An update. - Geochimica et Cosmochimica Acta 48, 4, 605-615.

Bethke, C.M., Sanford, R.A., Kirk, M.F., Jin, Q., Flynn, T.M. (2011): The thermodynamic ladder in geomicrobiology. - American Journal of Science 311, 3, 183-210.

Bethke, C.M., Yeakel, S. (2009): THE GEOCHEMIST'S WORKBENCH release 8.0 hydrogeology program. - University of Illinois, Urbana.

Blondzik, K., Bunzel, K., Claussen, U., Gluschke, M., Heidemeier, J., Herata, H., Irmer, U., Klett, G., Koch, D., Künitzer, A., Mohaupt, V., Naumann, S., Rechenberg, B., Reise, K., Schilling, P., Wolter, R. (2010): Wasserwirtschaft in Deutschland - Teil 2 Gewässergüte. - Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 130pp.

Blume, H. P., Brümmer, G.W., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar R., Stahr, K., Wilke, B. M. (2010): Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde. - 16te ed, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 569pp.

Böhlke, J. K. (2002): Groundwater recharge and agricultural contamination. - Hydrogeology Journal 10, 1, 153-179.

Böhlke J. K., Wanty, R., Tuttle, M., Delin, G., Landon, M. (2002): Denitrification in the recharge area and discharge area of a transient agricultural nitrate plume in a glacial outwash sand aquifer, Minnesota. - Water Resources Research 38, 7, 10.1-10.26.

Böttcher, J., Strebel, O., Duynisveld, W. H. M. (1985): Vertikale Stoffkonzentrationsprofile im Grundwasser eines Lockergestein-Aquifers und deren Interpretation (Beispiel Fuhrberger Feld). - Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft, 136, 543-552.

Canfield, D. E. (1989): Reactive iron in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3, 619-632.

Canfield, D. E., Thamdrup, B., Hansen, J. W. (1993): The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 16, 3867-3883.

Cardoso, R. B., Sierra-Alvarez, R., Rowlette, P., Flores, E. R., Gómez, J., Field, J. A. (2006): Sulfide oxidation under chemolithoautotrophic denitrifying conditions. - *Biotechnology and Bioengineering* 95, 6, 1148-1157.

Chapelle, F. H. (2001): Ground-water microbiology and geochemistry. - 2nd ed, John Wiley & Sons, New York, 477pp.

Chapelle, F. H., Bradley, P. M., McMahon, P. B., Kaiser, K., Benner, R. (2011): Dissolved oxygen as an indicator of bioavailable dissolved organic carbon in groundwater. - *Ground Water* 50, 230-241.

Chiang, W., Kinzelbach, W. (2001): 3D-groundwater modeling with PMWIN - A simulation system for modeling groundwater flow and pollution. - 1st ed, Springer, Berlin, 346 pp.

Christensen, T. H., Bjerg, P. L., Banwart, S. A., Jakobsen, R., Heron, G., Albrechtsen, H. J. (2000): Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. - *Journal of Contaminant Hydrology* 45, 165-241.

Coleman, M. L., Hedrick, D. B., Lovley, D. R., White, D. C., Pye, K. (1993): Reduction of Fe(III) in sediments by sulphate-reducing bacteria. - *Nature* 361, 6411, 436-438.

Drobner, E., Huber, H., Wachtershauser, G., Rose, D., Stetter, K. O. (1990): Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions. - *Nature* 346, 6286, 742-744.

Frind, E. O., Germain, D. (1986): "Simulation of contaminant plumes with large dispersive contrast: Evaluation of alternating direction Galerkin models. - *Water Resources Research* 22, 13 1857-1873.

Flynn, T. M., Sanford, R. A., Santo Domingo, J. W., Ashbolt, N. J., Levine, A. D., Bethke, C. M. (2012): The active bacterial community in a pristine confined aquifer. - *Water Resources Research* 48, 9, W09510.

Geisseler, D., Horwath, W. R., Joergensen, R. G., Ludwig, B. (2010): Pathways of nitrogen utilization by soil microorganisms - A review. - *Soil Biology and Biochemistry* 42, 2058-2067.

Gelhar, L. W., Welty, C., Rehfeldt, K. R. (1992): A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. - *Water Resources Research* 28, 7, 1955-1974.

Gouy, J., Berge, P., Labroue, L. (1984): *Gallionella ferruginea*, facteur de dénitrification dans les eaux pauvres en matière organique. - *Les Comptes Rendus de l'Académie des sciences* 298, 6, 153-156.

Griebler, C., Lueders, T. (2009): Microbial biodiversity in groundwater ecosystems. - *Freshwater Biology* 54, 4, 649-677.

Halliday, D., Resnick, R., Walker, J. (2009): *Halliday Physik*. - 2nd ed, Wiley-VCH, Weinheim, 1437pp.

Hansen, C., Wilde, S., Weber, F.A., Häußler, S., Franko, U. (2013): Konsequenzen nachlassenden Nitratabbauvermögens in Grundwasserleitern - Abschlussbericht. - IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung Gemeinnützige GmbH, Mülheim, 179pp.

Hansen, C. (2005): Entwicklung und Anwendung hydrogeochemischer Stoffflussmodelle zur Modellierung der Grund- und Rohwasserqualität in Gewinnungsanlagen - Fallbeispiel Fuhrberger Feld. - Dissertation TU Clausthal, 246pp.

Hartog, N., Griffioen, J., van Bergen, P. F. (2005): Depositional and paleohydrogeological controls on the distribution of organic matter and other reactive reductants in aquifer sediments. - *Chemical Geology* 216, 1-2, 113-131.

Hedges, J. L., Oades, J. M. (1997): Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. - *Organic Geochemistry* 27, 7-8, 219-361.

Hedges, J. I., Eglinton, G., Hatcher, P. G., Kirchman, D. L., Arnosti, C., Derenne, S., Evershed, R. P., Kögel-Knabner, I., de Leeuw, J. W., Littke, R., Michaelis, W., Rullkötter, J. (2000): The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments. - *Organic Geochemistry* 31, 10, 945-958.

Houben, G. (2000): Modellansätze zur Prognose der langfristigen Entwicklung der Grundwasserqualität - Fallbeispiel Bourtanger Moor (Emsland). - Dissertation RWTH Aachen, 213pp.

Hunter, K. S., Wang, Y., van Cappellen, P. (1998): Kinetic modeling of microbially-driven redox chemistry of subsurface environments: coupling transport, microbial metabolism and geochemistry. - *Journal of Hydrology*, 209, 1-4, 53-80.

Jakobsen, R., Postma, D. (1994): In situ rates of sulfate reduction in an aquifer (Rømø, Denmark) and implications for the reactivity of organic matter. - *Geology* 22, 12, 1101-1106.

Jørgensen, C. J., Jacobsen, O. S., Elberling, B., Aamand, J. (2009): Microbial Oxidation of Pyrite Coupled to Nitrate Reduction in Anoxic Groundwater Sediment. - *Environmental Science & Technology* 43, 13, 4851-4857.

Kelso, B. H. L., Smith, R. V., Laughlin, R. J., Lennox S. D. (1997): Dissimilatory nitrate reduction in anaerobic sediments leading to river nitrite accumulation. - *Applied and Environmental Microbiology* 63, 12, 4679-4685.

Kindler, R., Siemens, J. A., Kaiser, K., Walmsley, D. C., Bernhofer, C., Buchmann, N., Cellier, P., Eugster, W., Gleixner, G., Grünwald, T., Heim, A., Ibrom, A., Jones, S. K., Jones, M., Klumpp, K., Kutsch, W., Larsen, K. S., Lehuger, S., Loubet, B., McKenzie, R., Moors, E., Osborne, B., Pilegaard, K. I., Rebmann, C., Saunders, M., Schmidt, M. W. I., Schrumpf, M., Seyfferth, J., Skiba, U. T., Soussana, J.-F., Sutton, M. A., Tefs, C., Vowinkel, B., Zeeman, M. J., Kippenjohn, M. (2011): Dissolved carbon leaching from soil is a crucial component of the net ecosystem carbon balance. - *Global Change Biology* 17, 2, 1167-1185.

Kipp, K.L. (1987): HST3D: a computer code for simulation of heat and solute transport in three-dimensional ground-water flow systems. - U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, 525pp.

Kipp, K.L. (1997): Guide to the revised heat and solute transport simulator HST3D - Version 2. - U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, 149pp.

Kölle, W., Werner, P., Strebel, O., Böttcher, J. (1983): Denitrifikation in einem reduzierenden Grundwasserleiter. - *Vom Wasser*, 61, 125-147.

Kölle, W., Strebel, O., Böttcher, J. (1985): Formation of sulfate by microbial denitrification in a reducing aquifer. - *Water supply* 3, 1, 35-40.

Kölle, W. (2004): Wasseranalysen - richtig beurteilt. Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe, Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung und EU-Trinkwasserrichtlinie. - 2nd ed, Wiley-VCH, Weinheim, 424pp.

Konikow, L. F., Bredehoeft, J. D. (1992): Ground-water models cannot be validated. - *Advances in Water Resources* 15, 1, 75-83.

Konikow, L. F. (2011): The secret to successful solute-transport modeling. - *Ground Water* 49, 2, 144-159.

Korom, S. F. (1992): Natural denitrification in the saturated zone: A review. - *Water Resources Research* 28, 6, 1657-1668.

Korom, S. F., Schuh, W. M., Tesfay, T., Spencer, E. J. (2012): Aquifer denitrification and in situ mesocosms: Modeling electron donor contributions and measuring rates. - *Journal of Hydrology* 432, 112-126.

Kotelnikova, S. (2002): Microbial production and oxidation of methane in deep subsurface. - *Earth-Science Reviews* 58, 367-395.

Kübeck, C. (2010): Entwicklung und Anwendung reaktiver Stofftransportmodelle für die Wasserwirtschaft - Fließzeitgekoppelte Modellierung geohydraulisch angetriebener und reaktionskinetisch kontrollierter Prozesse. - Dissertation TU Clausthal, 147pp.

LaRowe, D. E., van Cappellen, P. (2011): Degradation of natural organic matter: A thermodynamic analysis. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 8, 2030-2042.

Liao, L., Green, C. T., Bekins, B. A., Böhlke, J. K. (2012): Factors controlling nitrate fluxes in groundwater in agricultural areas. - *Water Resources Research* 48, 6, W00L09.

Longnecker, K., Kujawinski, E. B. (2011): Composition of dissolved organic matter in groundwater. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 10, 2752-2761.

Lyngkilde, J., Christensen, T. H. (1992): Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). - *Journal of Contaminant Hydrology* 10, 4, 273-289.

Mayer, K. U., Frind, E. O., Blowes, D. W. (2002): Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. - *Water Resources Research* 38, 9, 13.1-13.21.

Mayer, K. U. (1999): A numerical model for multicomponent reactive transport in variably saturated porous media. - Ph.D. thesis, University of Waterloo, 306pp.

Mayer, K. U., Benner, S. G., Frind, E. O., Thornton, S. F., Lerner, D. N. (2001): Reactive transport modeling of processes controlling the distribution and natural attenuation of phenolic compounds in a deep sandstone aquifer. - *Journal of Contaminant Hydrology* 53, 3, 341-368.

McMahon, P. B., Chapelle, F. H. (2008): Redox processes and water quality of selected principal aquifer systems. - *Ground Water* 46, 2, 259-271.

Merkel, B. J., Planer-Friedrich, B., Nordstrom, D. K. (2008): Groundwater geochemistry. A practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic Systems. - 2nd ed, Springer, Berlin, 242pp.

Ottley, C. J., Davison, W., Edmunds, W. M. (1997): Chemical catalysis of nitrate reduction by iron (II). - *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 9, 1819-1828.

Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J. (1999): Users guide to PHREEQC (Version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. - U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, 326pp.

Parkhurst, D. L., Kipp, K.L., Charlton, S. R. (2010): PHAST Version 2 - A program for simulating groundwater flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions. - U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, 235pp.

Pätsch, M. (2006): Analyse des Depots des Nitratsatzes und dessen Heterogenität im quartären Grundwasserleiter des Wasserwerks Thülsfelde / Emsland - Berücksichtigung bei der Modellierung des Transportes. - Dissertation TU Dresden, 284pp.

Prommer, H., Barry, D. A., Zheng, C. (2003): MODFLOW/MT3DMS-based reactive multicomponent transport modeling. - *Ground Water* 41, 2, 247-257.

Rausch, R., Schäfer, W., Therrien, R., Wagner, C. (2005): Solute transport modelling. An introduction to models and solution strategies. - 1st ed, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 205pp.

- Rakshit, S., Matocha, C. J., Coyne, M. S. (2008): Nitrite reduction by siderite. - Soil Science Society of America Journal 72, 4, 1070-1077.
- Redfield, A. C. (1958)_ The biological control of chemical factors in the environment. - American Scientist, 46, 3, 205–221.
- Reiffenstein, R. J., Hulbert, W. C., Roth, S. H. (1992): Toxicology of hydrogen sulfide. - Annual review of pharmacology and toxicology 32, 1, 109-134.
- Rickard, D., Luther, G. W. I. (2007): Chemistry of iron sulfides. - Chemical Reviews 107, 2, 514-562.
- Rivett, M. O., Buss, S. R., Morgan, P., Smith, J. W. N., Bement, C. D. (2008): Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. - Water Research 42, 16, 4215-4232.
- Rodvang, S. J., Simpkins, W. W. (2001): Agricultural contaminants in quaternary aquitards: A review of occurrence and fate in North America. - Hydrogeology Journal 9, 1, 44-59.
- Schippers, A., Jozsa, P. G., Sand, W. (1996): Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite. - Applied and Environmental microbiology 62, 9, 3424-3431.
- Schippers, A., Jørgensen, B. B. (2001): Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediments. - Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 6, 915-922.
- Schippers, A., Jørgensen, B. B. (2002): Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments. - Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 1, 85-92.
- Schjoerring, J. K., Mattson M. (2001): Quantification of ammonia exchange between agricultural cropland and the atmosphere: Measurements over two complete growth cycles of oilseed rape, wheat, barley and pea. - Plant and Soil 228, 1, 105-115.
- Schoonen, M. A. A., Barnes, H. L. (1991): Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C. - Geochimica et Cosmochimica Acta 55, 6, 1505-1514.
- Schoonen, M.A.A., (2004): Mechanisms of sedimentary pyrite formation. - Special Papers-Geological Society of America, 379, 117-134.
- Seebode, T. (2009): Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit - Vom hydrogeochemischen Stoffflussmodell zum wasserwirtschaftlichen Prognosewerkzeug. - Dissertation TU Clausthal, 209pp.
- Seitzinger, S., Harrison, J. A., Böhlke, J. K., Bouwman, A. F., Lowrance, R., Peterson, B., Tobias, C., van Drecht, G. (2006): Denitrification across landscapes and waterscapes: A synthesis. - Ecological Applications 16, 6, 2064-2090.

Steeffel, C. I., DePaolo, D. J., Lichtner, P. C. (2005): Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. - *Earth and Planetary Science Letters* 240, 3, 539-558.

Straub, K.L., Bent, M., Schink, B., Widdel, F. (1996): Anaerobic, nitrat-dependent microbial oxidation of ferrous iron. - *Applied and environmental microbiology* 62, 4, 1458-1460.

Stumm, W., Morgan J. J. (1995): *Aquatic Chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*. - 3rd ed, John Wiley & Sons, New York, 1040pp.

Tesoriero, A. J., Liebscher, H., Cox, S. E. (2000): Mechanism and rate of denitrification in an agricultural watershed: Electron and mass balance along groundwater flow paths. - *Water Resources Research* 36, 6, 1545-1559.

Tesoriero, A. J., Puckett, L. J. (2011): O₂ reduction and denitrification rates in shallow aquifers. - *Water Resources Research* 47, 12, W12522.

Thullner, M., Regnier P., van Cappellen, P. (2007): Modeling microbially induced carbon degradation in redox-stratified subsurface environments: concepts and open questions. - *Geomicrobiology Journal* 24, 3-4, 139-155.

van Berk, W. (2000): *Hydrogeochemische Modellierung als Instrument zur Wirkungsanalyse hydrogeochemischer Prozesse*. - 1st ed, Shaker, Aachen, 270pp.

van Berk, W., Hansen, C. (2006): *Hydrogeochemische Stoffflussmodelle - Leitfaden zur Modellierung der Beschaffenheitsentwicklung von Grund- und Rohwässern*. - 1st ed, Springer, Berlin, 226pp.

van den Bergh, J. (2001): *Vor-Ort-Charakterisierung von aquatischen Huminstoffen und ihren Metallspezies*. - Dissertation TU Dortmund, 124pp.

Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Erste Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung - 1.TrinkwVÄndV - TVO). - vom 3.Mai 2011, Bundesgesetzblatt I, 21, 748p.

Wallenstein, M. D., Myrold, D. D., Firestone, M., Voytek, M. (2006): Environmental controls on denitrifying communities and denitrification rates: insights from molecular methods. - *Ecological Applications* 16, 6, 2143-2152.

Weber, K. A., Picardal, F. W., Roden, E. E. (2001): Microbially catalyzed nitrate-dependent oxidation of biogenic solid-phase Fe(II) compounds. - *Environmental Science & Technology* 35, 8, 1644-1650.

Weber, K. A., Achenbach, L. A., Coates, J. D. (2006): Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. - *Nature Reviews Microbiology* 4, 10, 752-764.

Wisotzky, F. (2011): *Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung - Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen*. - 1st ed, Springer, Berlin, 449pp.

Wolery, T. J. (1992): EQ3/6 - A software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (Version 7.0). - Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 74pp.

World Health Organization (WHO). (2011): *Guidelines for drinking-water quality*. - 4th ed, WHO, Genf, 564pp.

Zhang, Y.C., Slomp, C. P., Broers, H. P., Passier, H. F., van Cappellen, P. (2009): Denitrification coupled to pyrite oxidation and changes in groundwater quality in a shallow sandy aquifer. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 22, 6716-6726.

Zhang, Y.-C., Slomp, C. P., Broers, H. P., Bostick, B., Passier, H. F., Böttcher, M. E., Omoregie, E. O., Lloyd, J. R., Polya, D. A., van Cappellen P. (2012): Isotopic and microbiological signatures of pyrite-driven denitrification in a sandy aquifer. - *Chemical Geology* 300, 123-132.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1:	Im Grundwasserleiter ablaufende Oxidations- und Reduktionsreaktionen mit pE-Werten, bei pH = 7 und 25 °C (Stumm und Morgan 1996)	15
Tabelle 6-1:	PHREEQC-Eingabe zur Simulation des Düngemiteleintrags (van Berk und Hansen 2006, Seebode 2009, Kübeck 2010, sowie Hansen et al. 2013).....	53
Tabelle 6-2:	PHREEQC-Eingabe zum atmosphärischen Stoffeintrag (nach Seebode 2009, Kübeck 2010, Hansen et al. 2013)	55
Tabelle 6-3:	PHAST-Eingabe zur Simulation des Stoffeintrags in den Grundwasserleiter für das Modelljahr 2010	56
Tabelle 6-4:	PHREEQC- und PHAST-Eingabe zur Simulation des Einflusses der Bodenzone (nach van Berk und Hansen 2006, Seebode 2009, Kübeck 2010, Hansen et al. 2013)	57
Tabelle 6-5:	PHREEQC- und PHAST-Eingabe zur Definition von Feststoffphasen zur Simulation des Einflusses der Bodenzone in Tabelle 6-4 (nach van Berk und Hansen 2006, Seebode 2009, Kübeck 2010, Hansen et al. 2013).....	58
Tabelle 6-6:	PHREEQC- und PHAST-Eingabe zur Simulation der oxidierenden Zone (nach van Berk und Hansen 2006, Seebode 2009, Kübeck 2010, Hansen et al. 2013)	58
Tabelle 6-7:	PHREEQC- und PHAST-Eingabe zur Umsetzung des SOM als Reaktionskinetik	59
Tabelle 6-8:	PHREEQC- und PHAST-Eingabe zur Berechnung der Reaktionskinetik für SOM (Kübeck 2010, Hansen et al. 2013)	61
Tabelle 6-9:	PHREEQC- und PHAST-Eingabe zur Simulation der reduzierenden Zone (Kübeck 2010, Hansen et al. 2013)	63
Tabelle 6-10:	PHREEQC- und PHAST-Eingabewerte der Tiefenabhängigkeit der Sättigungsindizes einzelner Gasphasen.....	64
Tabelle 6-11:	PHREEQC- und PHAST-Eingabe zur Simulation des Förderbrunnens (nach van Berk und Hansen 2006, Kübeck 2010)	65
Tabelle 6-12:	Mischungsanteile der Fließzeitzonen	67
Tabelle 6-13:	PHREEQC-Eingabe zur Umsetzung des Stofftransports für eine 1D-Stromröhre	69

Tabelle 6-14: Numerische Dispersion berechnet aus der räumlichen und zeitlichen Diskretisierung entlang der Grundwasserströmung in x-Richtung des PHAST-Modells	72
Tabelle 7-1: Globaler Bilanzfehler der Strömung und der chemischen Elemente des 3D-reaktiven Stofftransportmodells zu ausgewählten Modellierungsschritten des PHAST-Modells	111
Tabelle 7-2: Vergleich der maximalen und minimalen Spezies-Konzentration der Rohwasserbeschaffenheit des PHAST-Modells und verschiedenen Wassergewinnungsgebieten in Norddeutschland (Hansen et al. 2013)	124

Abbildungsverzeichnis

Abb. 6-1:	Schema des Zusammenwirkens von hydrogeochemischen Prozessen im Modell.....	52
Abb. 6-2:	Zeitliche Entwicklung des Düngemiteleintrags und deren Umsetzung im Modell (nach Kübeck 2010, Hansen et al. 2013)	54
Abb. 6-3:	Ausbreitung der Fließzeitzenen im Strömungsmodell von PROCESSING MODFLOW und Förderbrunnen (schwarz).....	67
Abb. 6-4:	Gitternetz für die xy-Ebene des PHAST-Modells mit Vorfluter (blau) und Förderbrunnen (pink)	68
Abb. 6-5:	Flussdiagramm des hydrogeochemischen Prozessmodells von PHREEQC mit neun Fließzeitzenen (FZZ); (Sättigungsindex für Gasphasen (in rot) bzw. Gehalte der Feststoffphasen).....	70
Abb. 6-6:	vereinfachtes Flussdiagramm des hydrogeochemischen PHAST-Modells ohne Vorfluter	71
Abb. 7-1:	Tiefenverteilung der Zellen der Fließzeitzenen zur Darstellung eines 2D-Profils	76
Abb. 7-2:	Konzentration des Tracers im Rohwasser unter Berücksichtigung der Fließzeit der einzelnen Fließzeitzenen	77
Abb. 7-3:	Entwicklung der Nitrat-Konzentration im Rohwasser des PHREEQC-Modells und Nitrateintrag ohne Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter	78
Abb. 7-4:	Entwicklung der Nitrat-Konzentration im Rohwasser des PHREEQC-Modells und Nitrateintrag mit Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter (zeitäquivalenter Nitrateintrag).....	78
Abb. 7-5:	Entwicklung der Sulfat-Konzentration im Rohwasser des PHREEQC-Modells mit Sulfateintrag ohne Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter	79
Abb. 7-6:	Entwicklung der Sulfat-Konzentration im Rohwasser des PHREEQC-Modells mit Sulfateintrag mit Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter	79

Abb. 7-7:	Entwicklung des pH-Werts im Rohwasser des PHREEQC-Modells.....	80
Abb. 7-8:	Entwicklung der Calcium- und Hydrogenkarbonat-Konzentration im Rohwasser des PHREEQC-Modells	81
Abb. 7-9:	Pyrit-Gehalte des PHREEQC-Modells im gesamten Modellierungsbereich der jeweiligen Stromröhren mit 0,005 Gew.% Pyrit-S im Modelljahr 1900.....	82
Abb. 7-10:	SOM-Gehalte des PHREEQC-Modells im gesamten Modellierungsbereich der jeweiligen Stromröhren mit 0,0015 Gew.% org-C im Modelljahr 1900	83
Abb. 7-11:	Mackinawit-Gehalte des PHREEQC-Modells im gesamten Modellierungsbereich der jeweiligen Stromröhren mit 0,0 Gew.% Mackinawit-S im Modelljahr 1900	84
Abb. 7-12:	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Gehalte des PHREEQC-Modells im gesamten Modellierungsbereich der jeweiligen Stromröhren mit 0,0 Gew.% im Modelljahr 1900	84
Abb. 7-13:	Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förder-brunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1958	90
Abb. 7-14:	Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wasser-einzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1958.....	90
Abb. 7-15:	Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1958.....	91
Abb. 7-16:	Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1958	91
Abb. 7-17:	Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1958.....	92
Abb. 7-18:	Stoffgehalte des Feststoffgerüsts von eisenhaltigen Mineralen und Eisen-Konzentration im Grundwasser des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2008	96
Abb. 7-19:	Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förder-brunnens des PHREEQC-Modells - 2008.....	98
Abb. 7-20:	Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wasser-einzugsgebiets des PHREEQC-Modells - 2008	98

Abb. 7-21:	Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2008	99
Abb. 7-22:	Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2008	99
Abb. 7-23:	Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2008.....	100
Abb. 7-24:	Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förder-brunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2058	105
Abb. 7-25:	Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wasser-einzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2058.....	105
Abb. 7-26:	Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2058	106
Abb. 7-27:	Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2058	106
Abb. 7-28:	Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2058.....	107
Abb. 7-29:	Standrohrspiegelhöhen im Modellgebiet des PHAST-Modells	112
Abb. 7-31:	Vergleich zweier Methoden zur Ermittlung der gesamt Stickstoff-Konzentration des Rohwassers innerhalb des PHAST-Modells.....	116
Abb. 7-32:	Vergleich zweier Methoden zur Ermittlung der gesamt Schwefel-Konzentration des Rohwassers innerhalb des PHAST-Modells.....	116
Abb. 7-33:	Vergleich zweier Methoden zur Ermittlung des pH-Werts des Rohwassers innerhalb des PHAST-Modells	117
Abb. 7-34:	Vergleich zweier Methoden zur Ermittlung der gesamt Eisen-Konzentration des Rohwassers innerhalb des PHAST-Modells.....	117
Abb. 7-35:	Vergleich zweier Methoden zur Ermittlung der Hydrogenkarbonat-Konzentration des Rohwassers innerhalb des PHAST-Modells.....	117
Abb. 7-36:	Entwicklung der Nitrat-Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells mit Nitratintrag ohne Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter	119

Abb. 7-37:	Entwicklung der Nitrat-Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells mit Nitratintrag mit Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter	119
Abb. 7-38:	Entwicklung der Sulfat-Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells mit Sulfateintrag ohne Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter	120
Abb. 7-39:	Entwicklung der Sulfat-Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells mit Sulfateintrag mit Berücksichtigung der Verweilzeit im Grundwasserleiter	120
Abb. 7-40:	Entwicklung des pH-Werts im Rohwasser des PHAST-Modells	121
Abb. 7-41:	Entwicklung der Calcium- und Hydrogenkarbonat-Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells	121
Abb. 7-42:	Entwicklung der Eisen-Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells	121
Abb. 7-43:	Entwicklung der NH_4^+ -Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells	122
Abb. 7-44:	Entwicklung der $\text{S}^{2-}_{\text{tot}}$ -Konzentration im Rohwasser des PHAST-Modells.....	122
Abb. 7-45:	Vergleich der Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit zwischen dem PHAST- und dem PHREEQC-Modell.....	125
Abb. 7-46:	Pyrit-Gehalte des PHAST-Modells im gesamten Modellierungsbereich mit 0,005 Gew.% Pyrit-S im Modelljahr 1900	127
Abb. 7-47:	SOM-Gehalte des PHAST-Modells im gesamten Modellierungsbereich mit 0,0015 Gew.% org-C im Modelljahr 1900	127
Abb. 7-48:	Mackinawit-Gehalte des PHAST-Modells im gesamten Modellierungsbereich der jeweiligen Stromröhren mit 0,0 Gew.% Mackinawit-S im Modelljahr 1900	128
Abb. 7-49:	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Gehalte des PHAST-Modells im gesamten Modellierungsbereich der jeweiligen Stromröhren mit 0,0 Gew.% $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ im Modelljahr 1900	129
Abb. 7-50:	Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 1958	134
Abb. 7-51:	Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 1958.....	134

Abb. 7-52:	Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 1958	135
Abb. 7-53:	Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 1958.....	135
Abb. 7-54:	Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 1958 - Darstellung der Isoflächen	136
Abb. 7-55:	Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 1958 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung	137
Abb. 7-56:	Entwicklung der Siderit-Gehalte in Zeitschritten von 20 Jahren ab dem Modelljahr 1968	141
Abb. 7-57:	Entwicklung der Siderit-Gehalte in Zeitschritten von 20 Jahren ab dem Modelljahr 1968	142
Abb. 7-58:	Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2008	143
Abb. 7-59:	Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in der Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2008	143
Abb. 7-60:	Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2008	144
Abb. 7-61:	Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2008.....	144
Abb. 7-62:	Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2008 - Darstellung der Isoflächen	145
Abb. 7-63:	Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2008 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung	146

Abb. 7-64:	Entwicklung der $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Gehalte um den Förderbrunnen (graue Kästchen) in Zeitschritten von 20 Jahren ab dem Modelljahr 1958	150
Abb. 7-65:	Entwicklung der $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -Gehalte um den Förderbrunnen (graue Kästchen) in Zeitschritten von 20 Jahren ab dem Modelljahr 1958	151
Abb. 7-66:	Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2058	152
Abb. 7-67:	Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in der Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2058	152
Abb. 7-68:	Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2058	153
Abb. 7-69:	Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte der des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2058.....	153
Abb. 7-70:	Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2058 - Darstellung der Isoflächen	154
Abb. 7-71:	Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2058 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung	155

Anhang

Anhang 1: Weitere Ergebnisse der PHREEQC-Modellierung

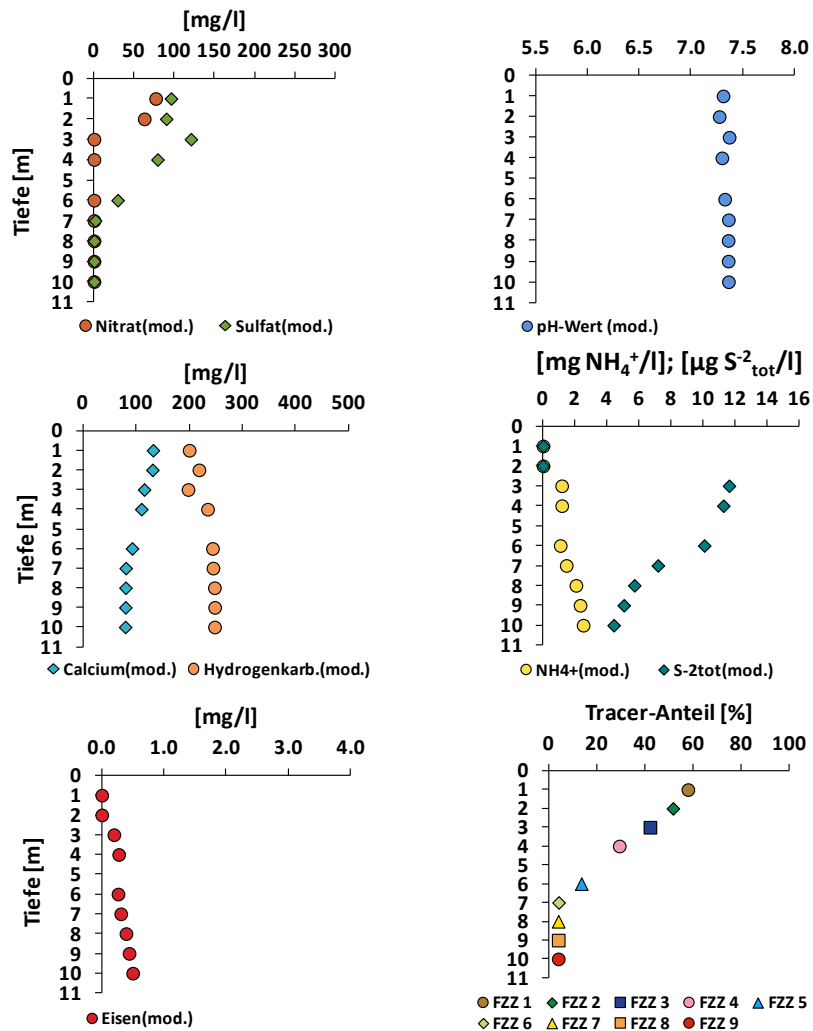


Abb. 10-1: Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1968

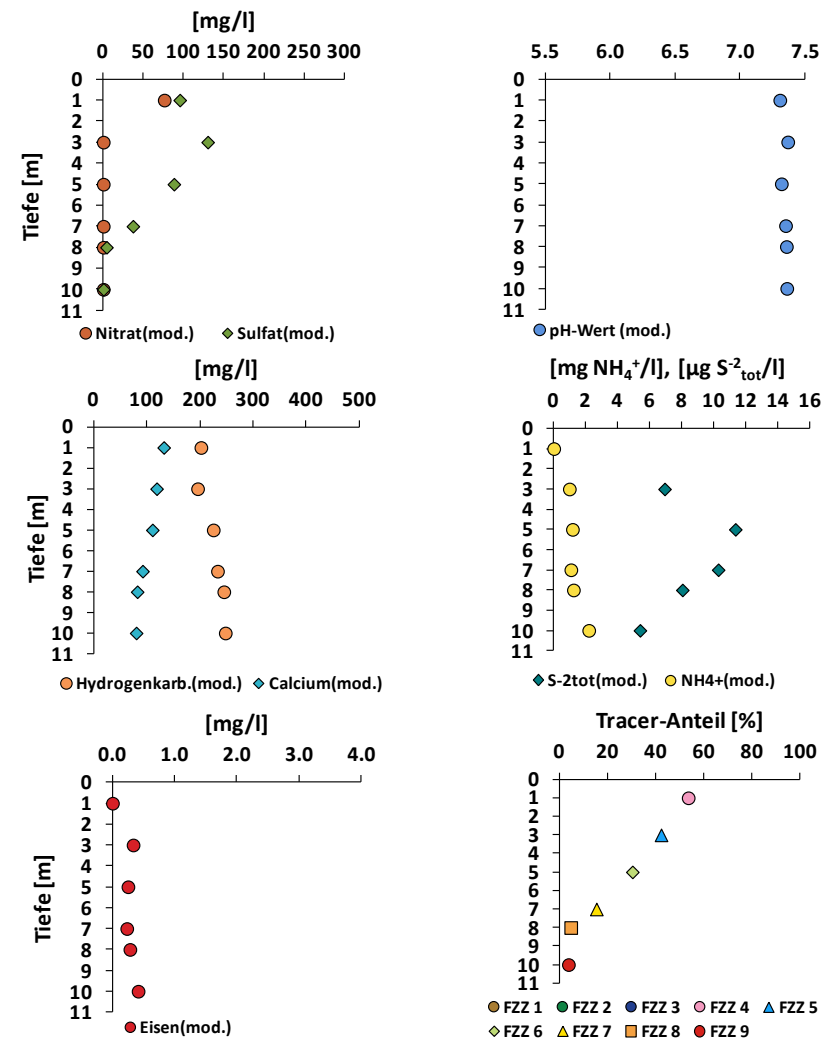


Abb. 10-2: Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1968

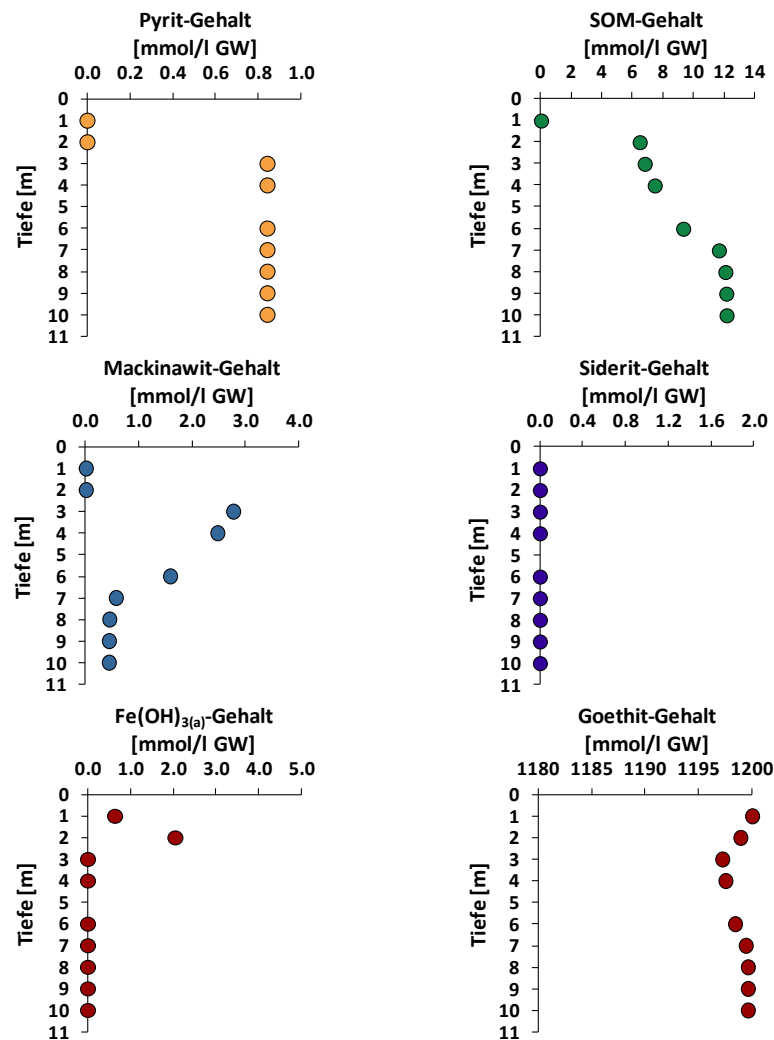


Abb. 10-3: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1968

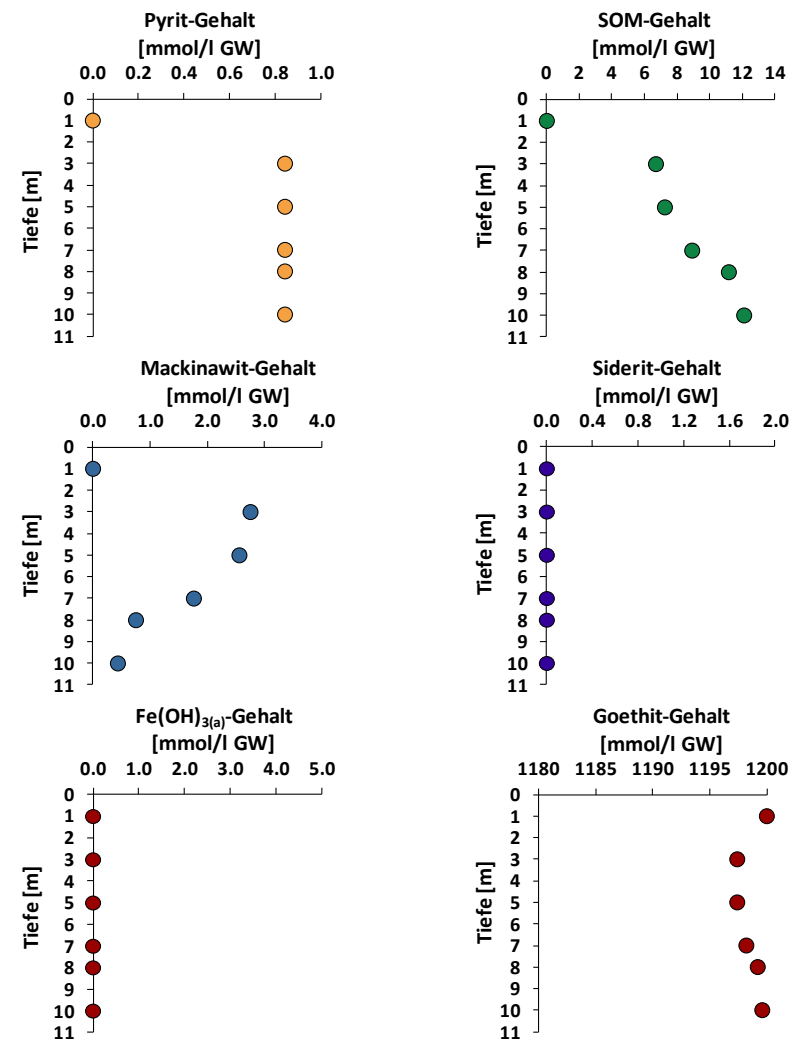


Abb. 10-4: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1968

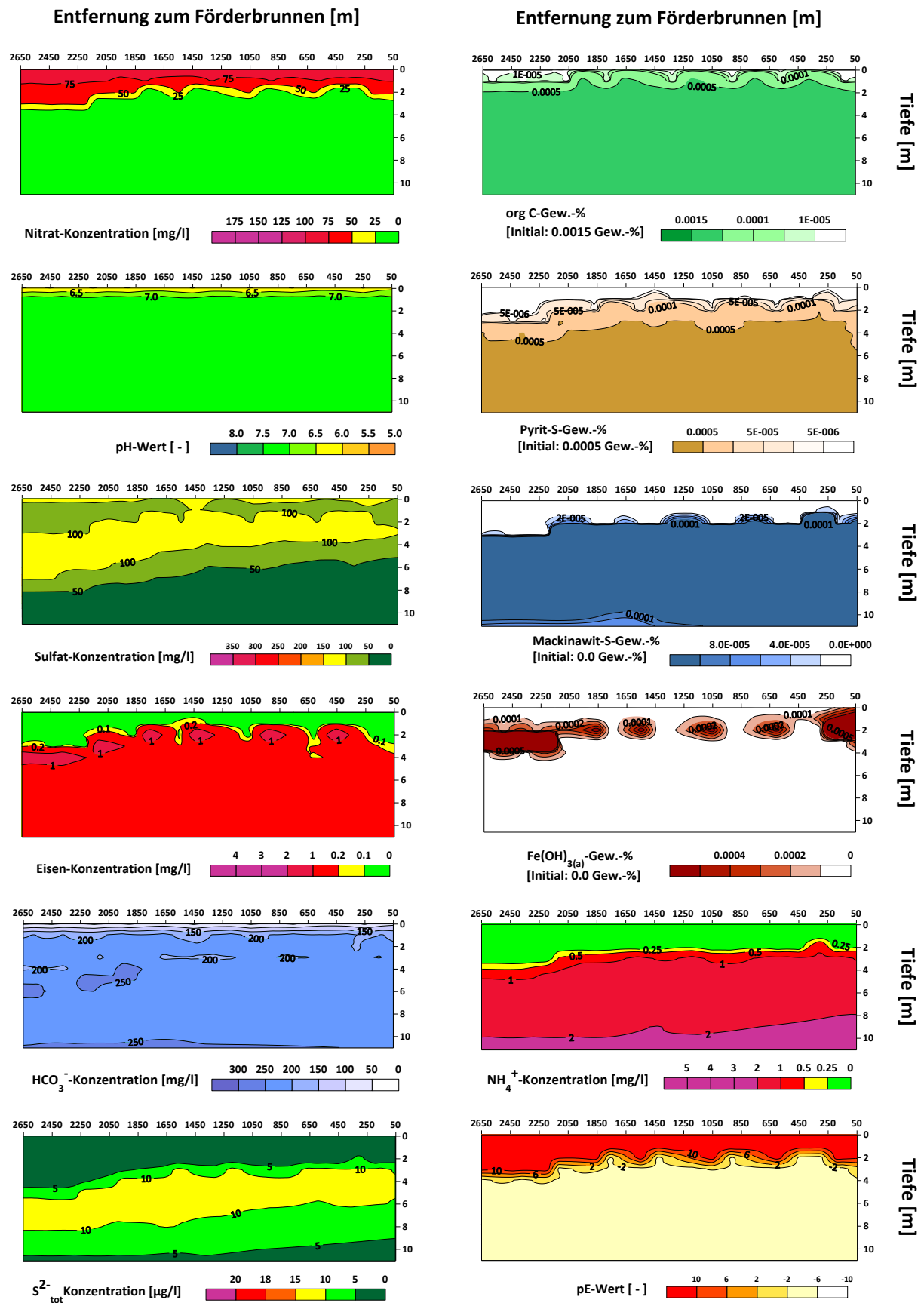


Abb. 10-5: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1968

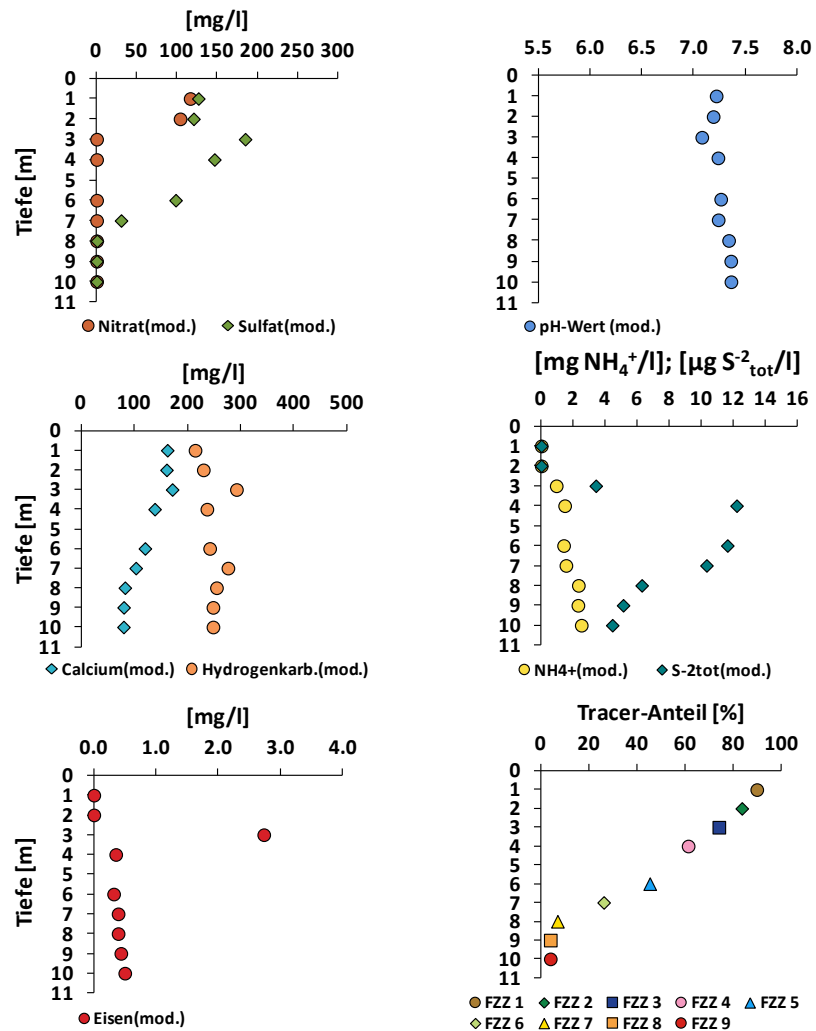


Abb. 10-6: Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1978

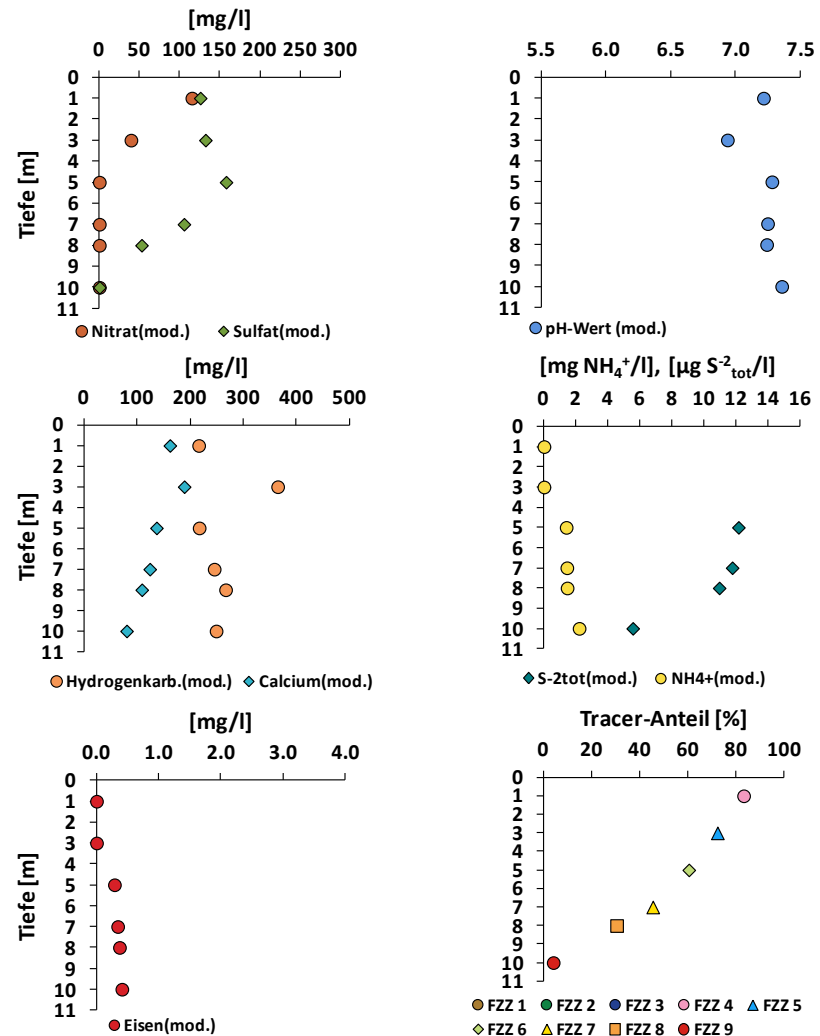


Abb. 10-7: Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1978

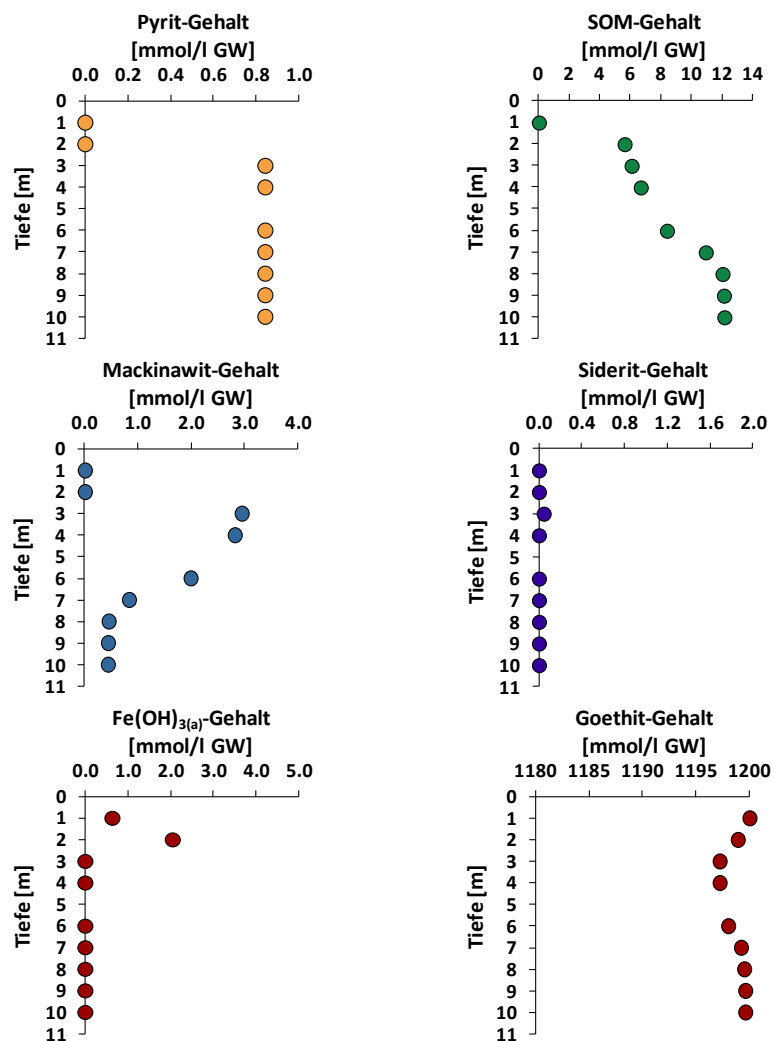


Abb. 10-8: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1978

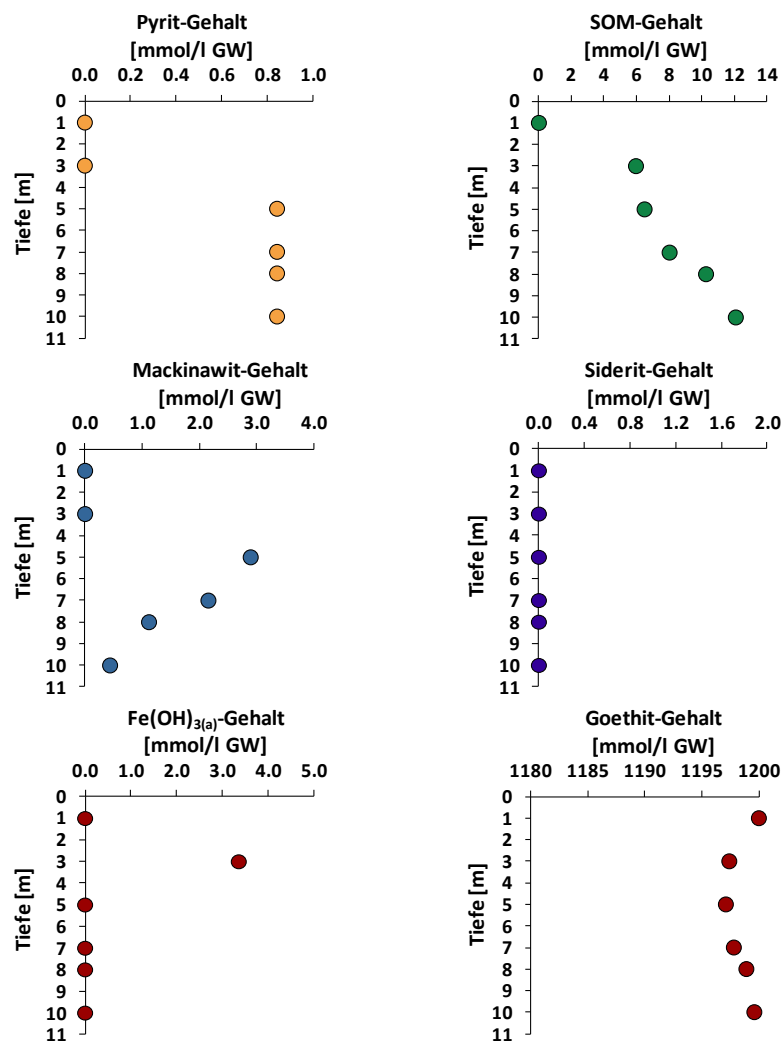


Abb. 10-9: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1978

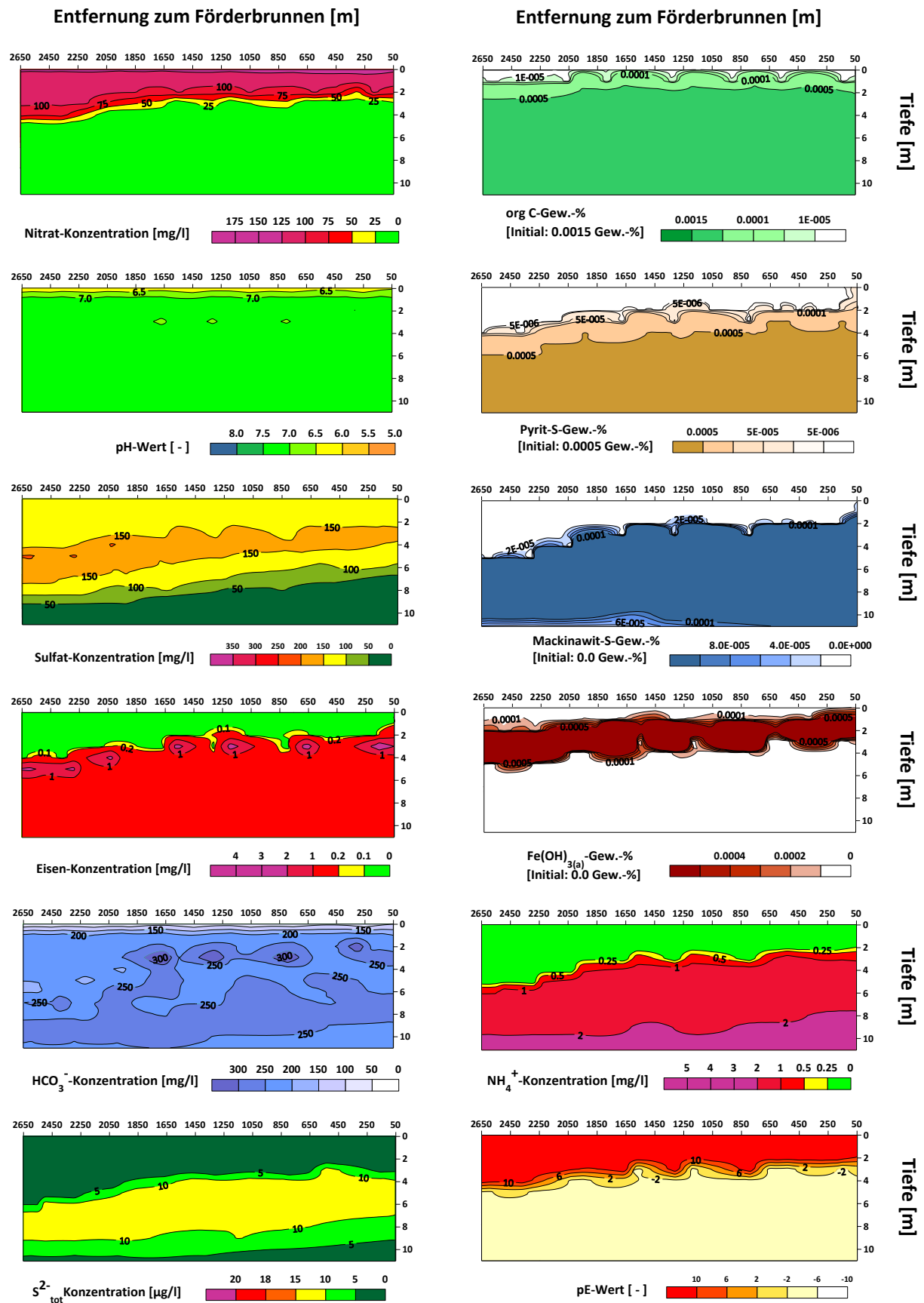


Abb. 10-10: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1978

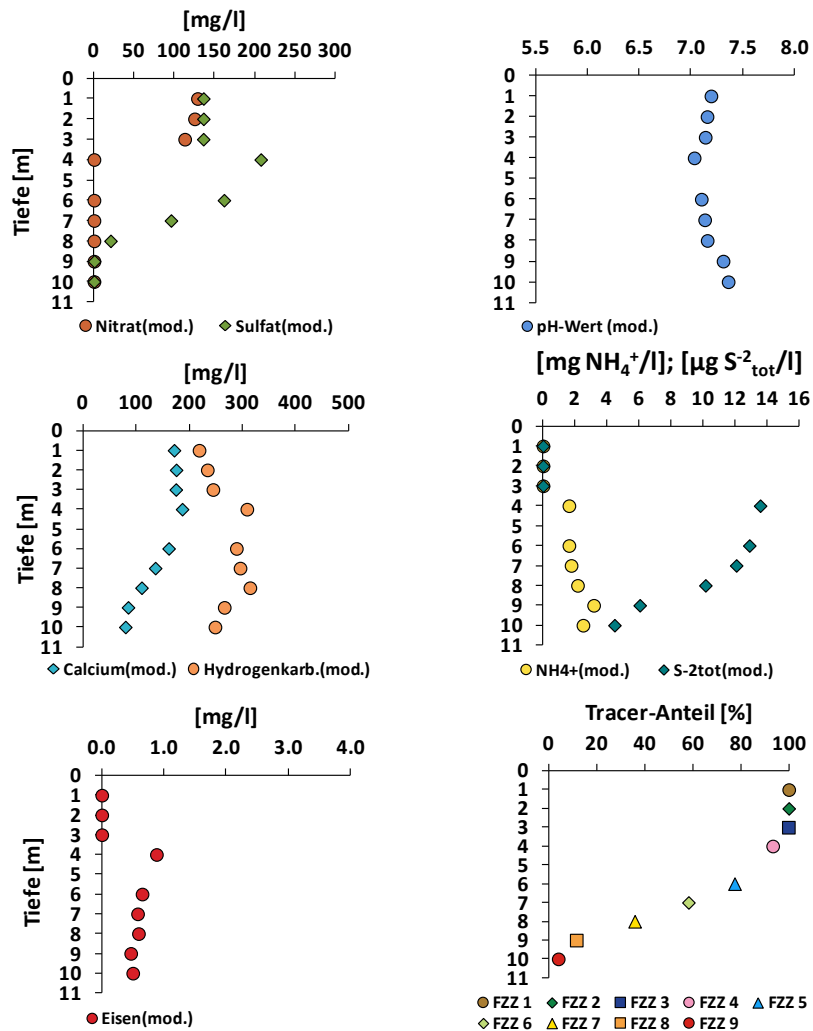


Abb. 10-11: Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1988

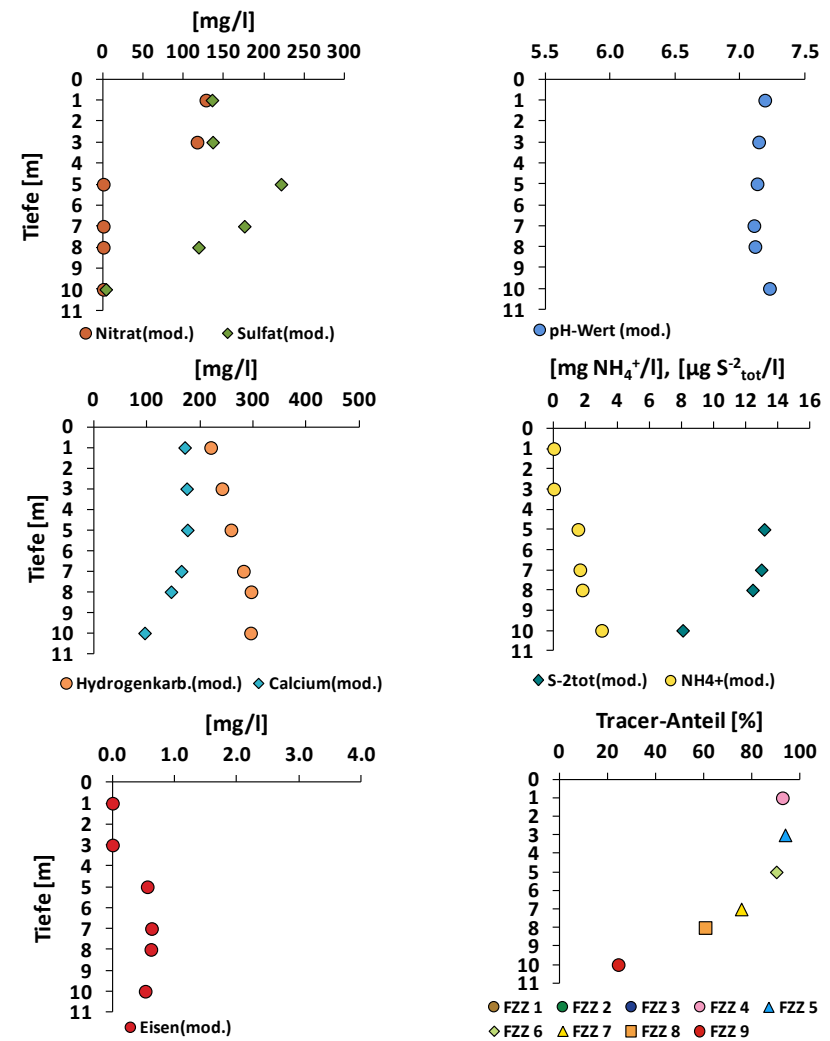


Abb. 10-12: Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1988

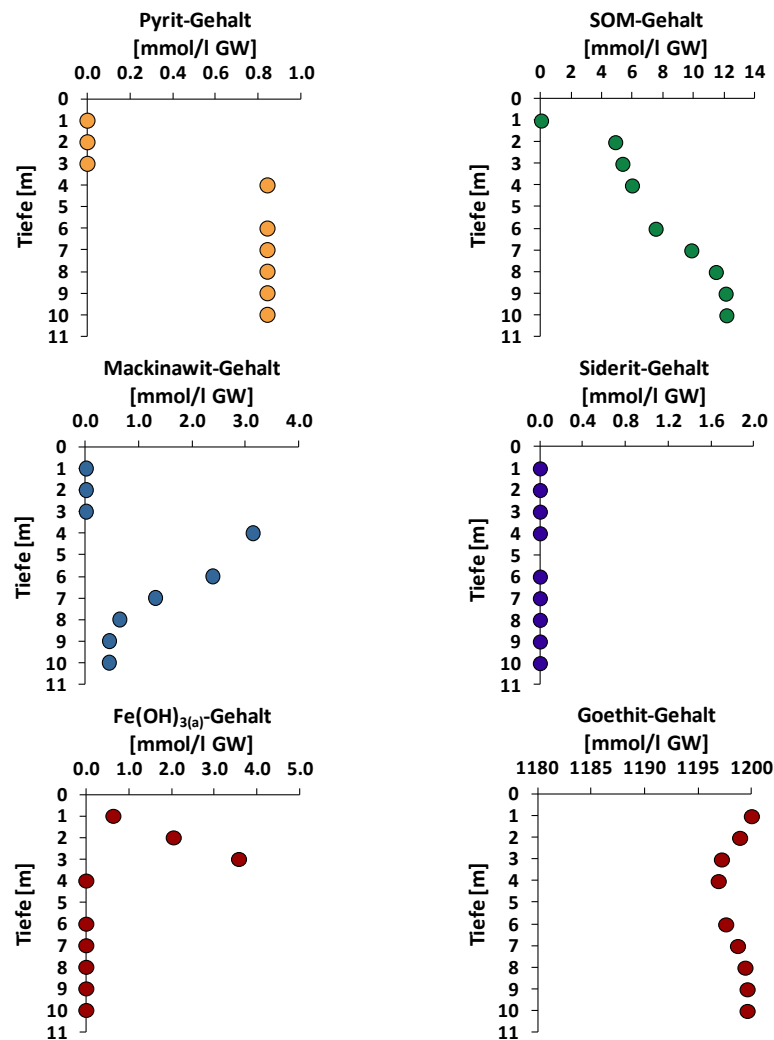


Abb. 10-13: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1988

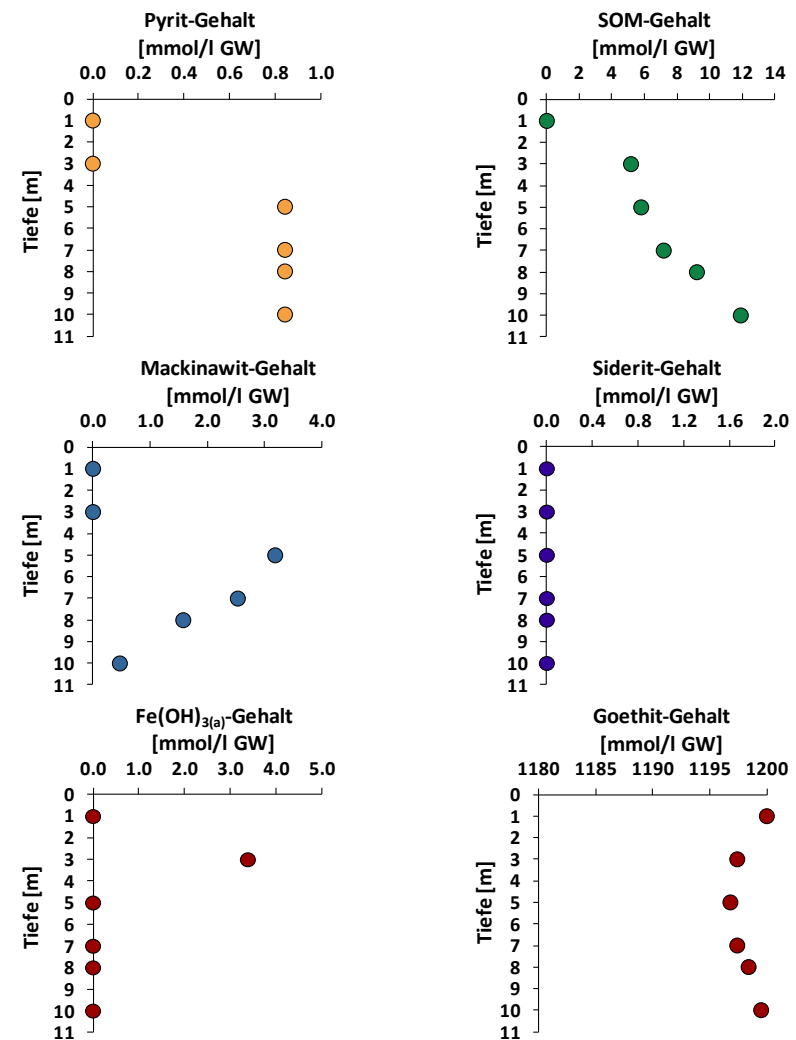


Abb. 10-14: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1988

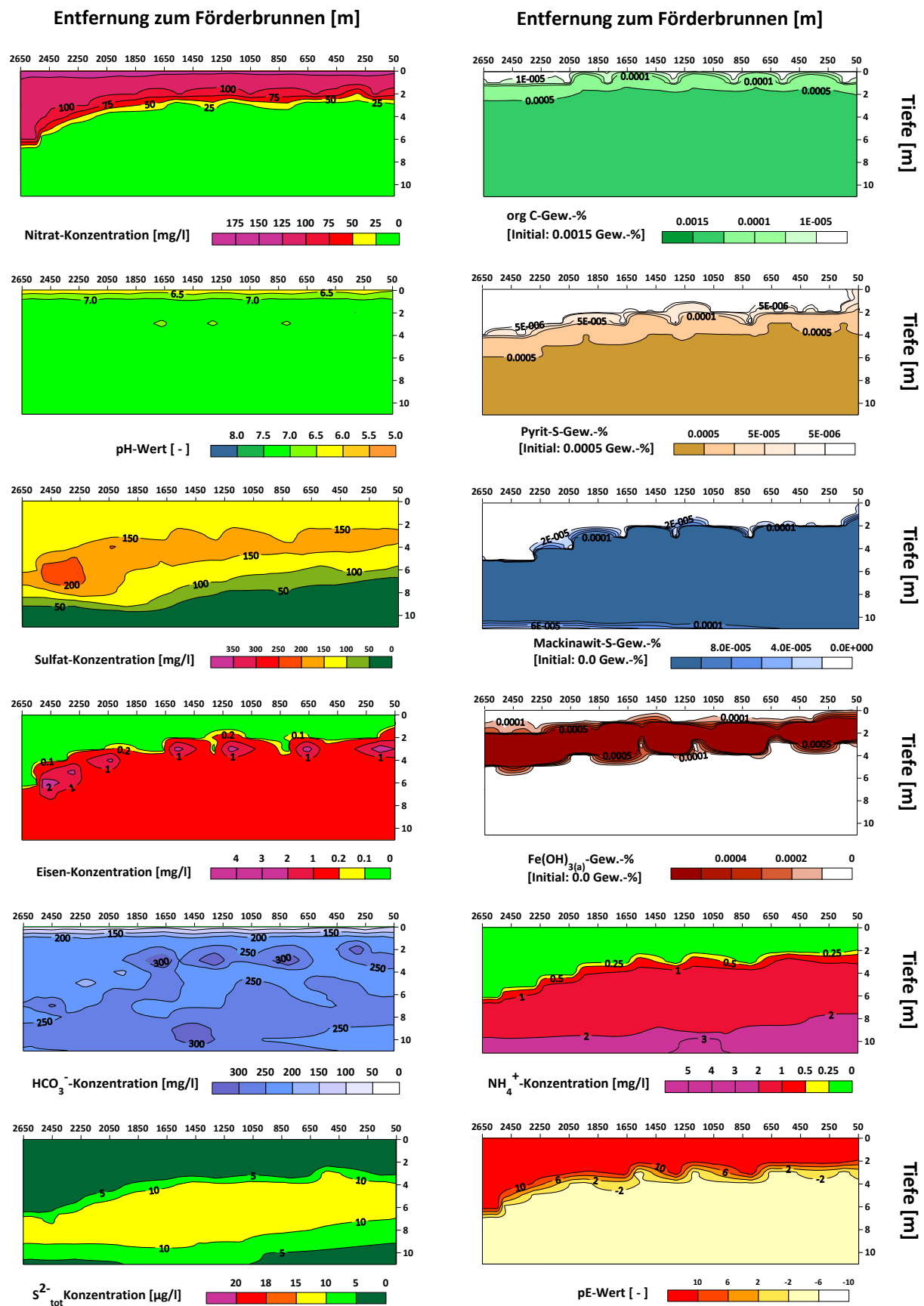


Abb. 10-15: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1988

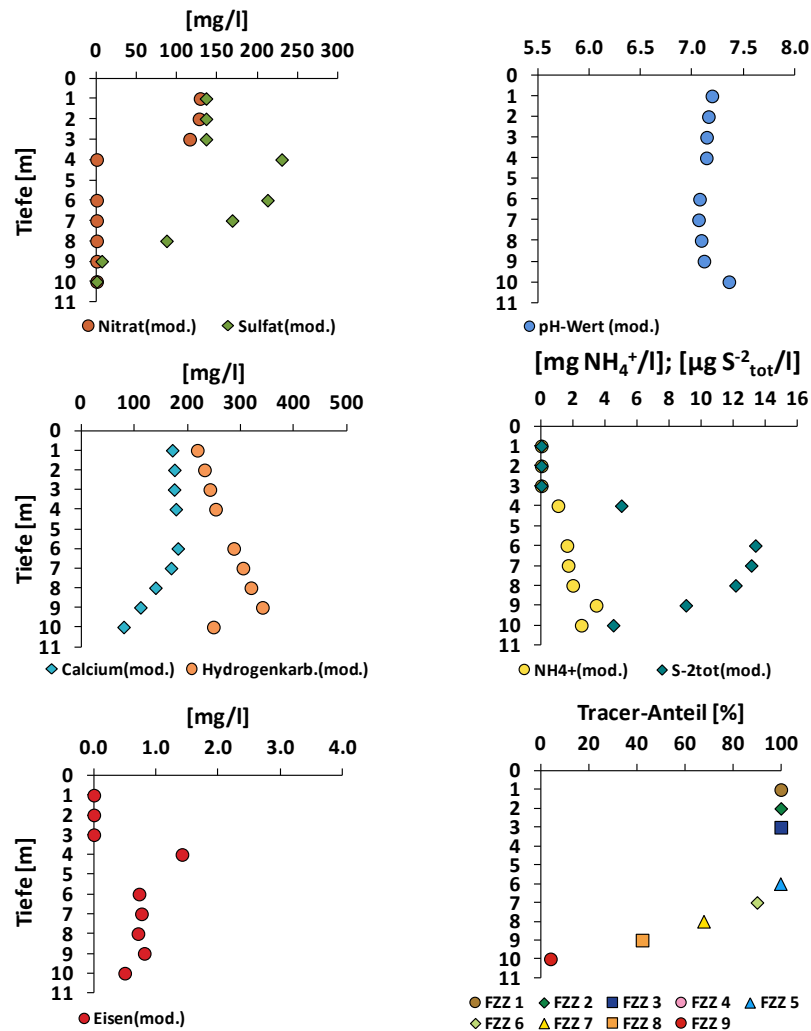


Abb. 10-16: Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1998

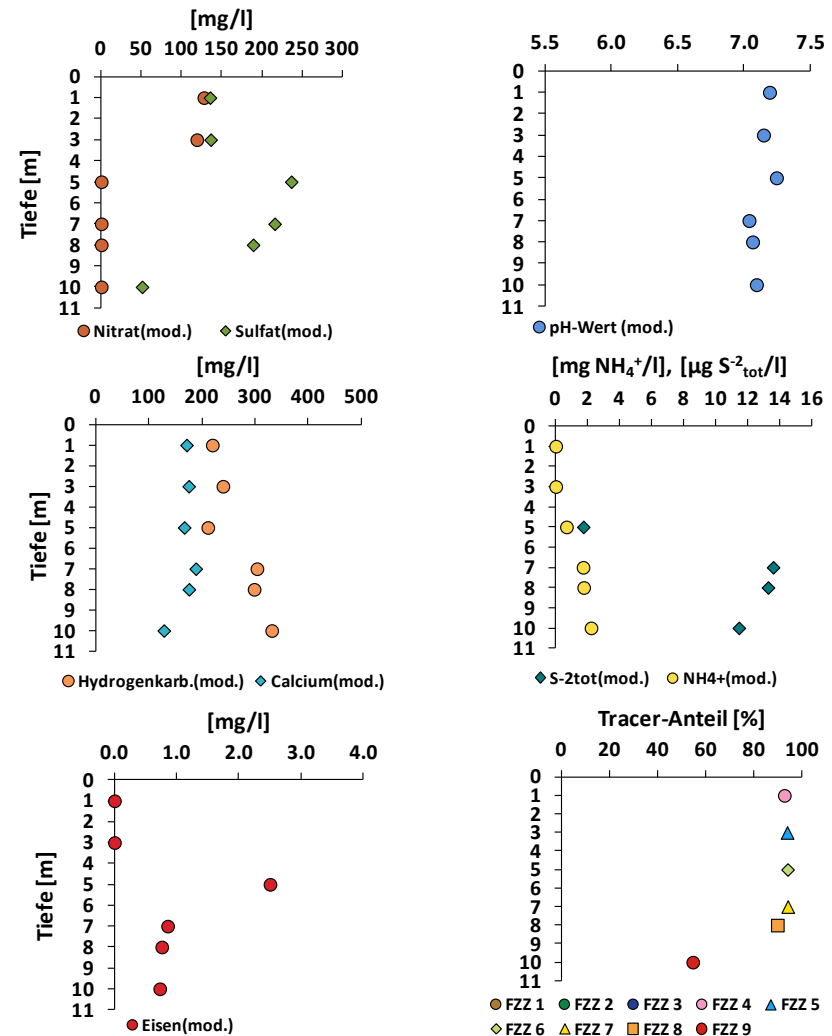


Abb. 10-17: Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1998

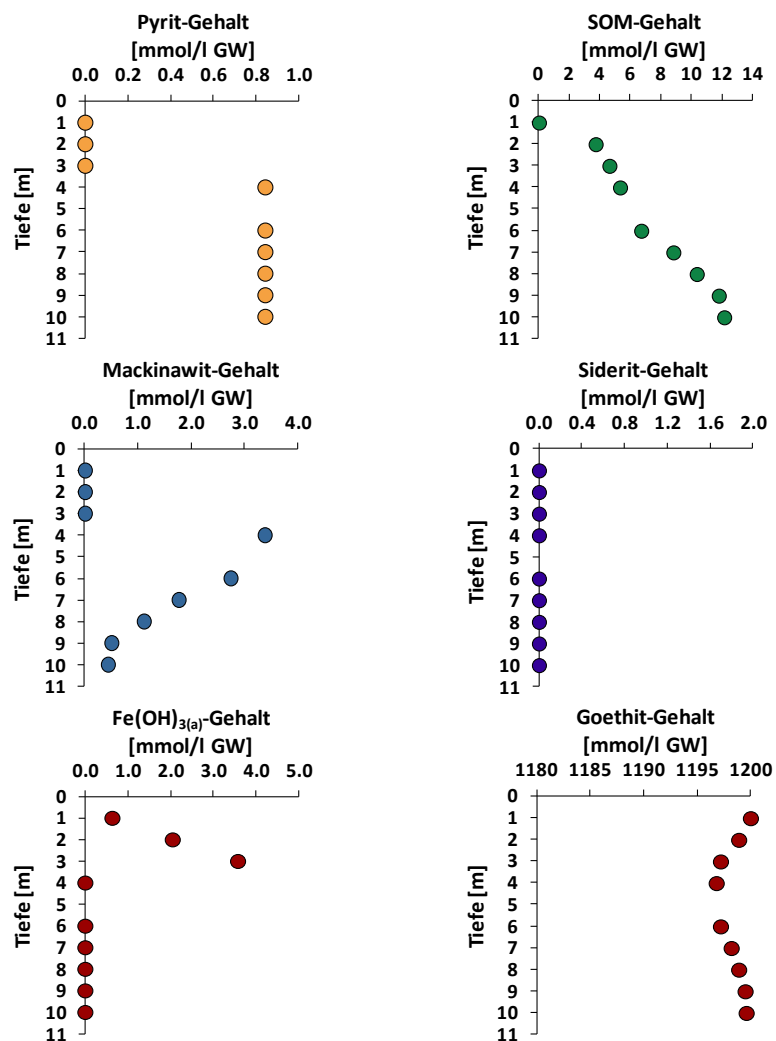


Abb. 10-18: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1998

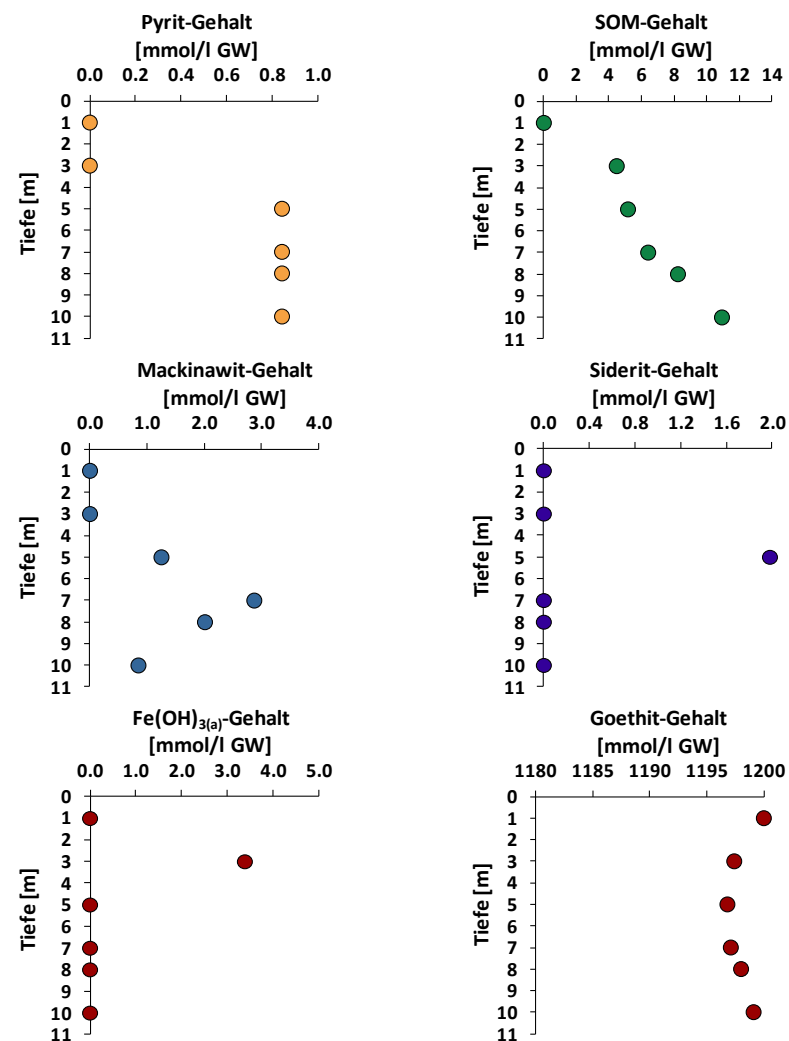


Abb. 10-19: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1998

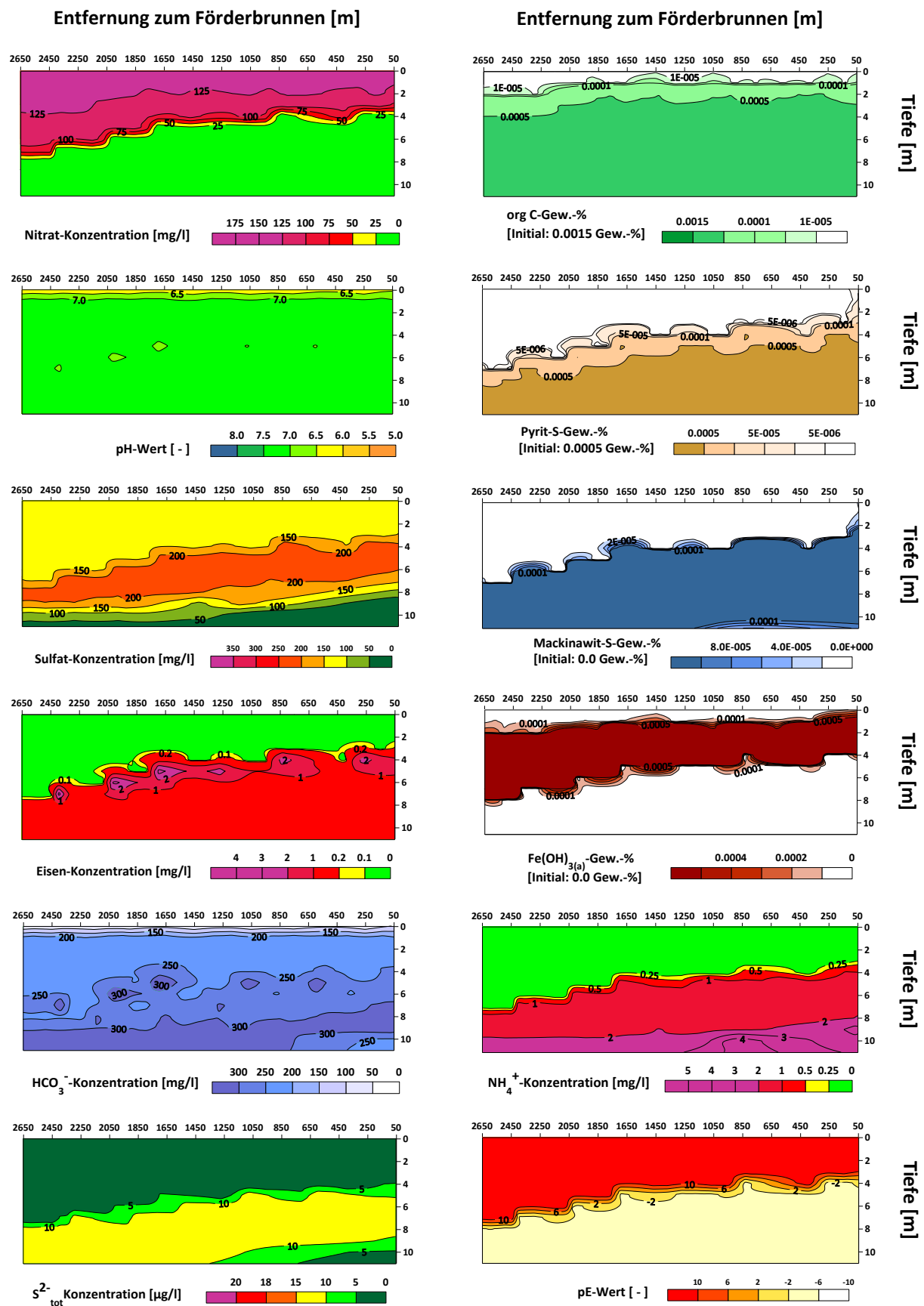


Abb. 10-20: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 1998

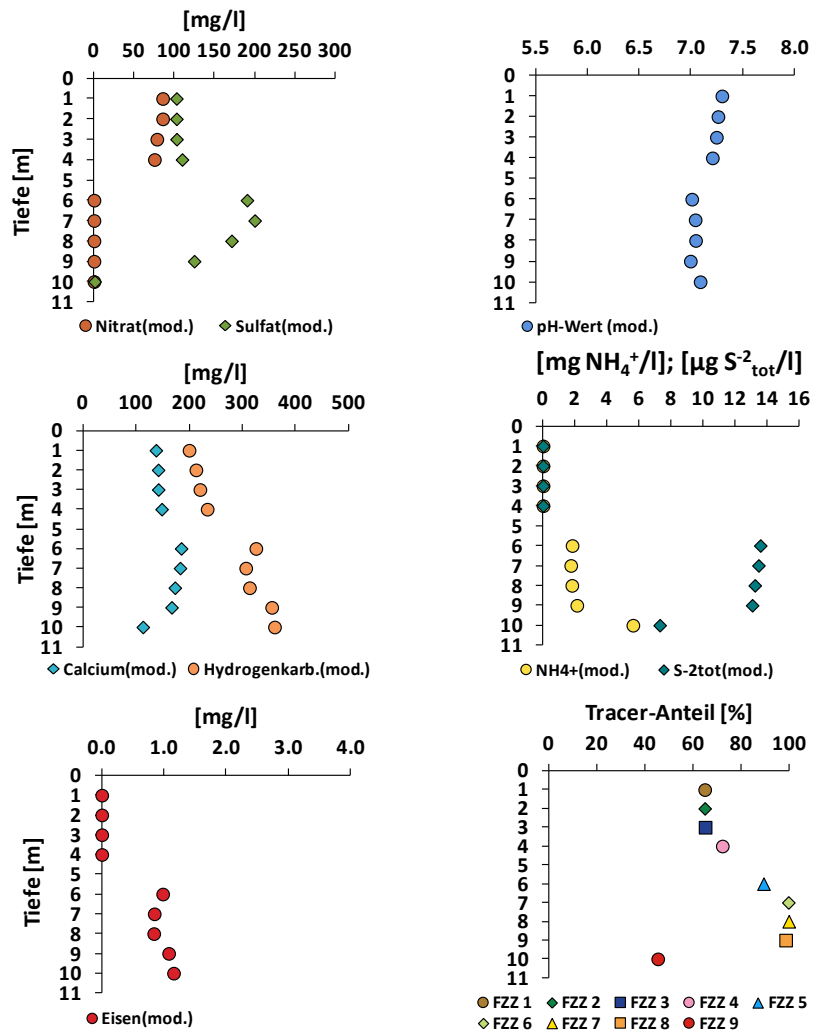


Abb. 10-21: Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2018

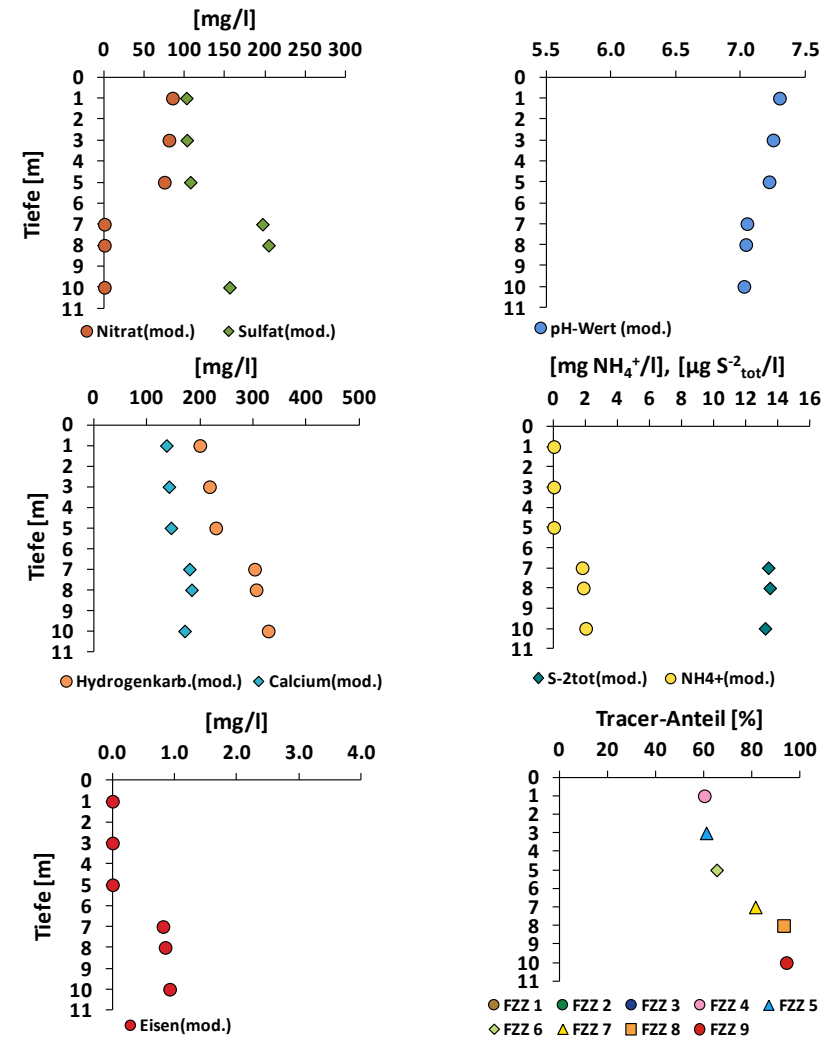


Abb. 10-22: Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2018

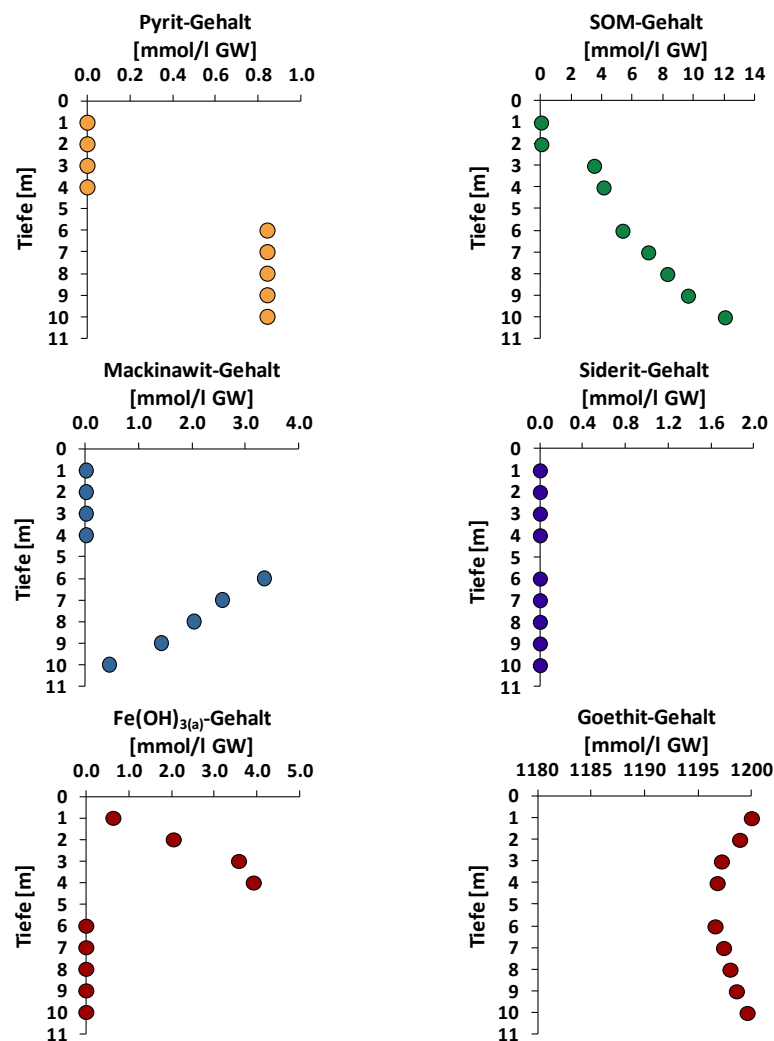


Abb. 10-23: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2018

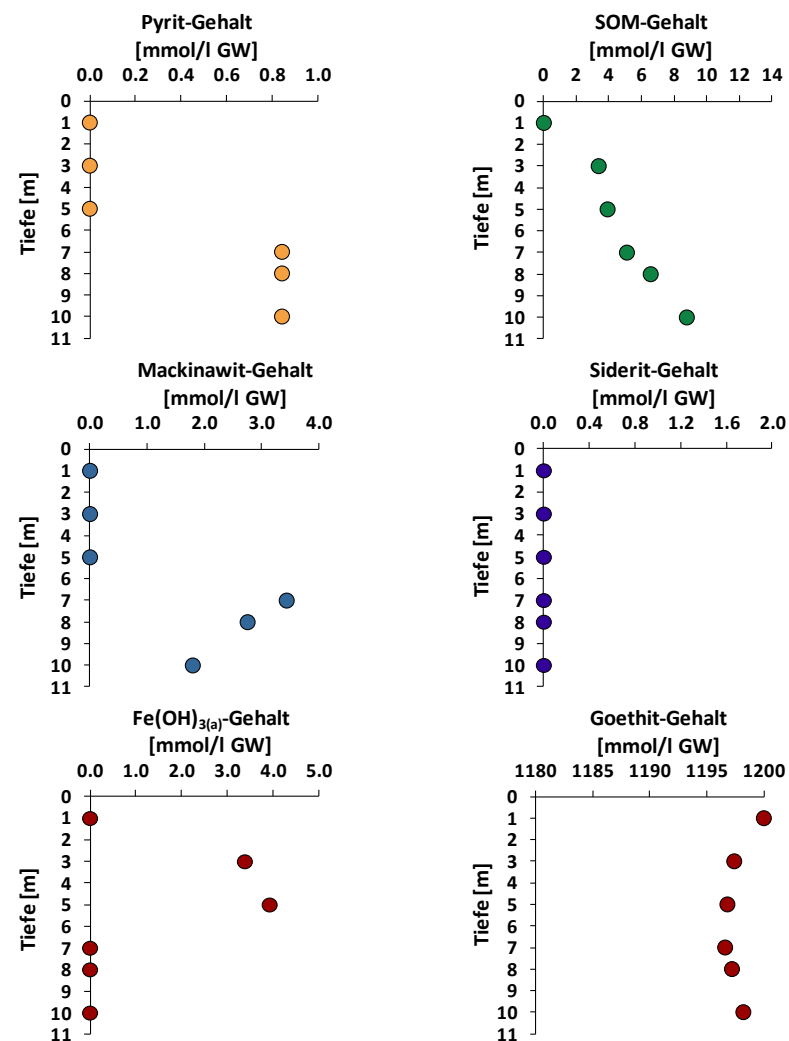


Abb. 10-24: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2018

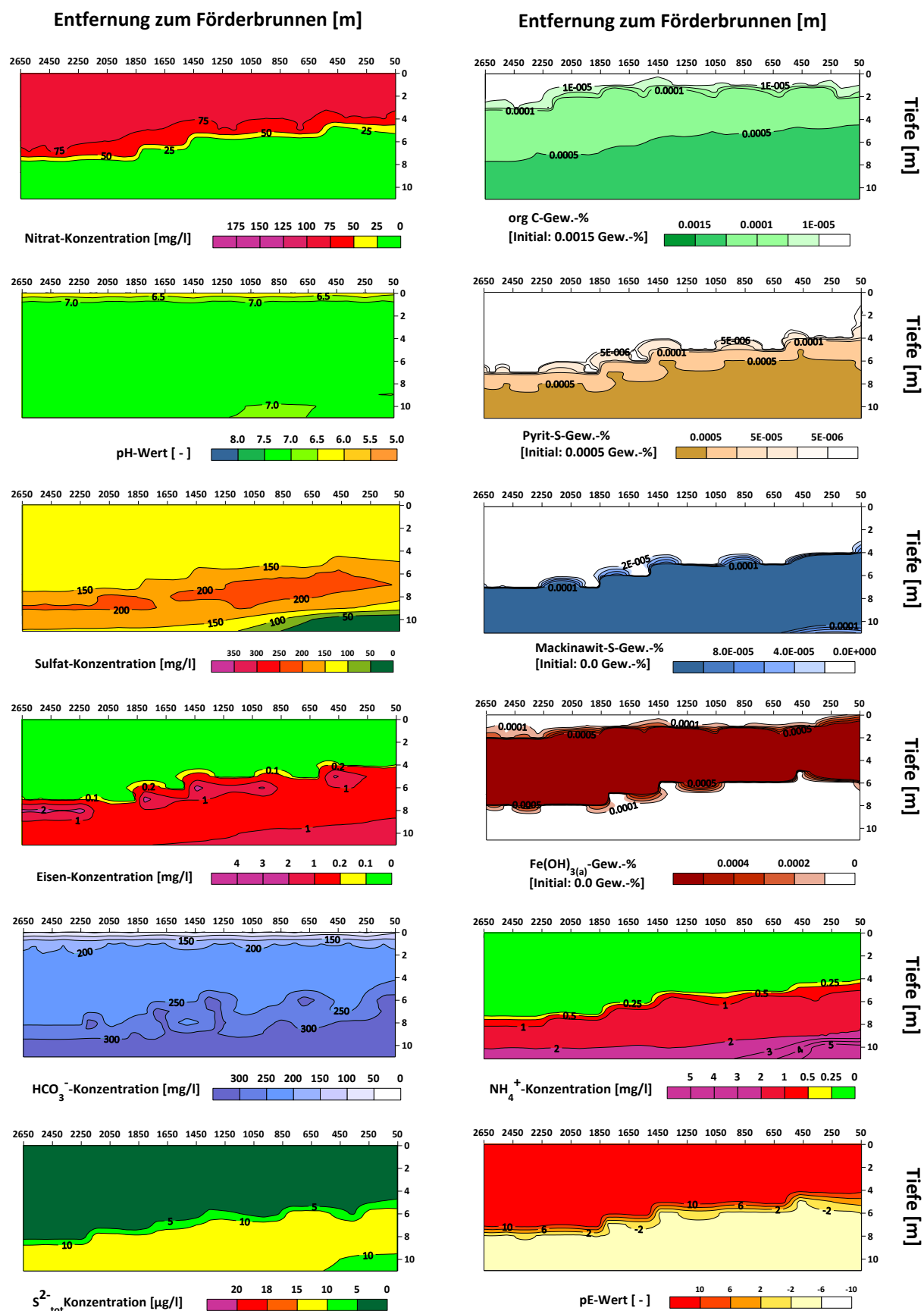


Abb. 10-25: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2018

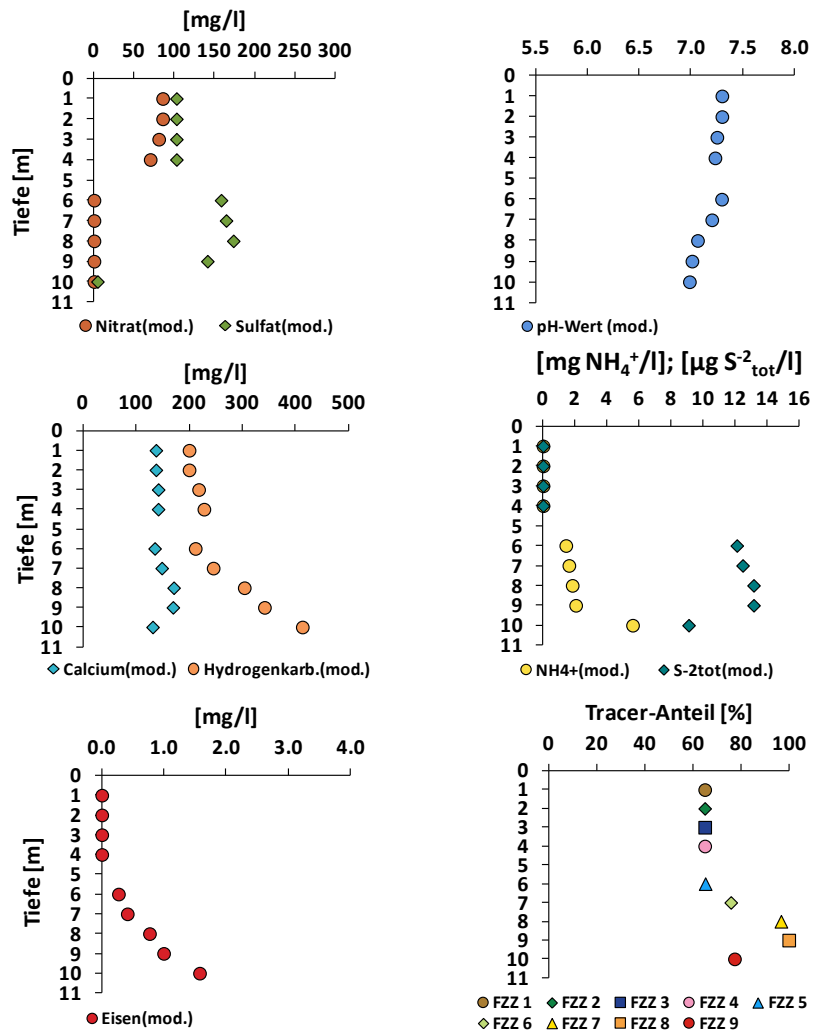


Abb. 10-26: Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2028

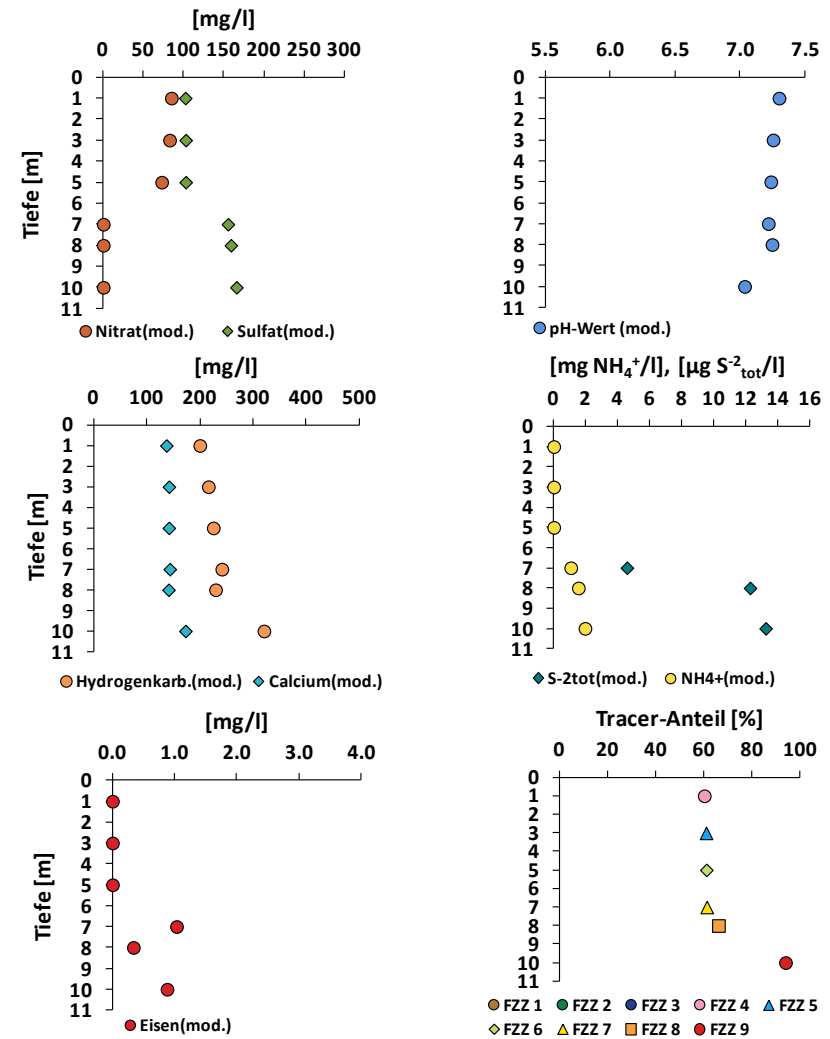


Abb. 10-27: Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2028

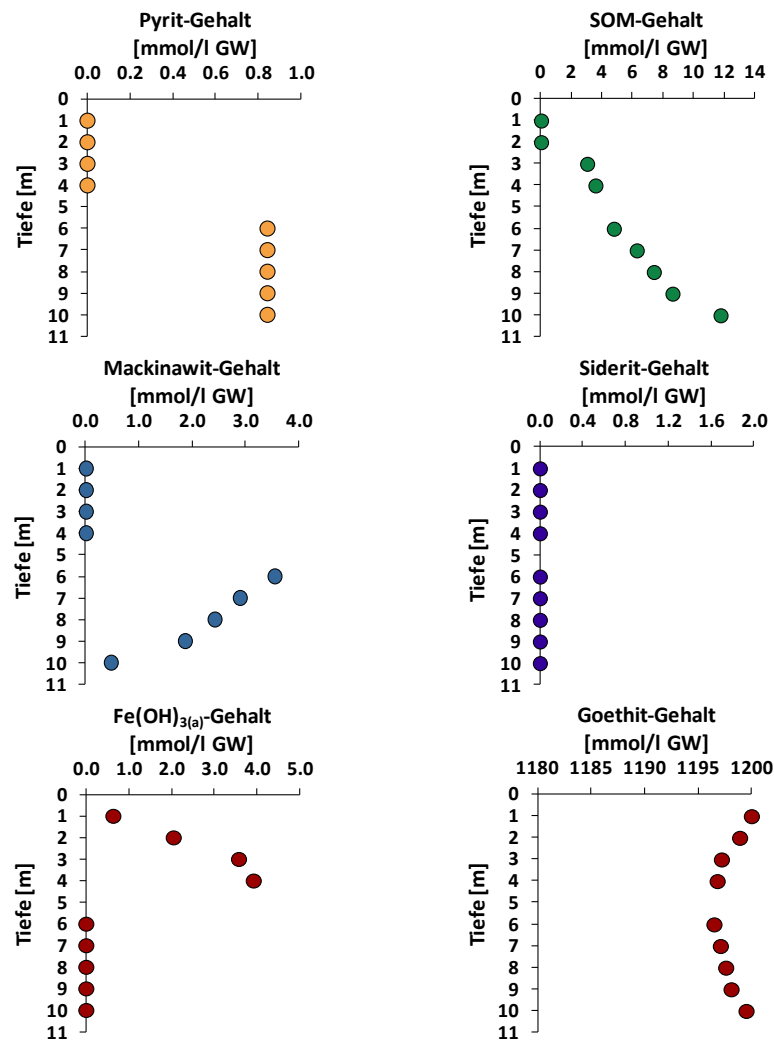


Abb. 10-28: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2028

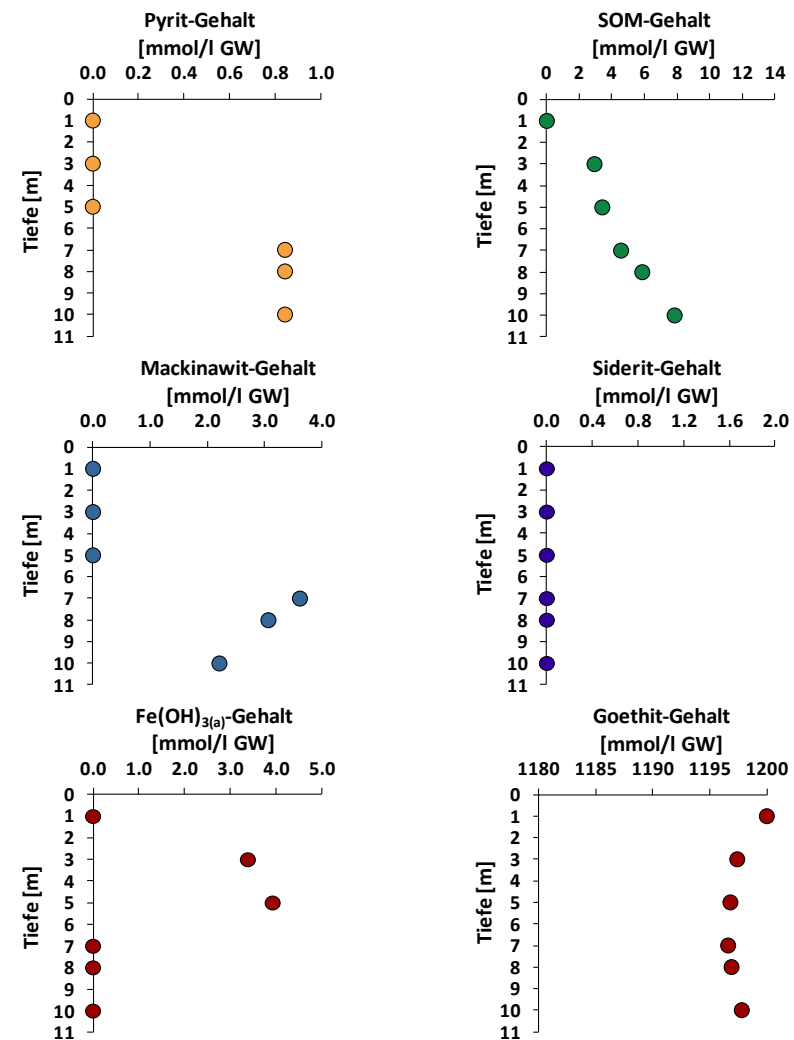


Abb. 10-29: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2028

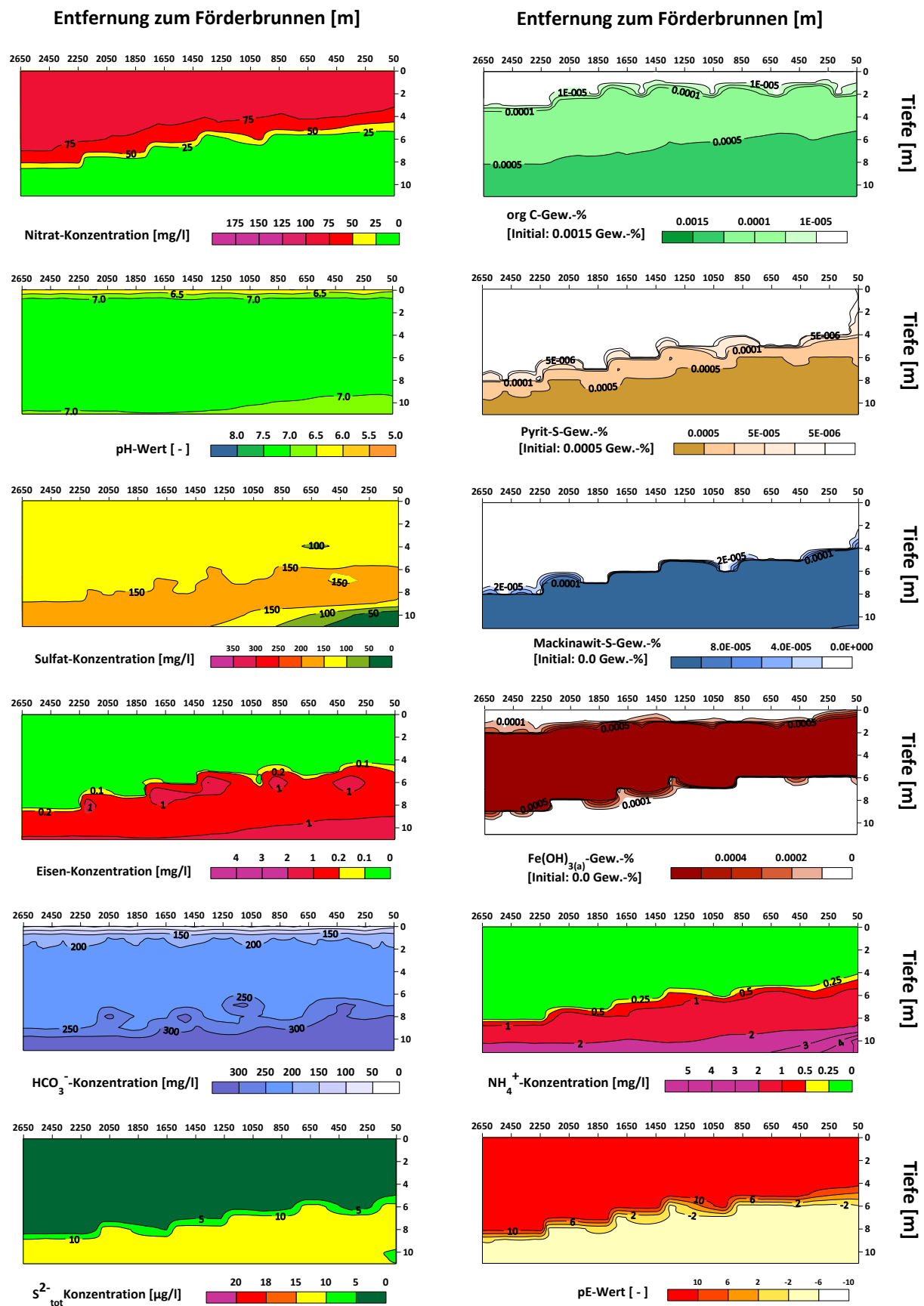


Abb. 10-30: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2028

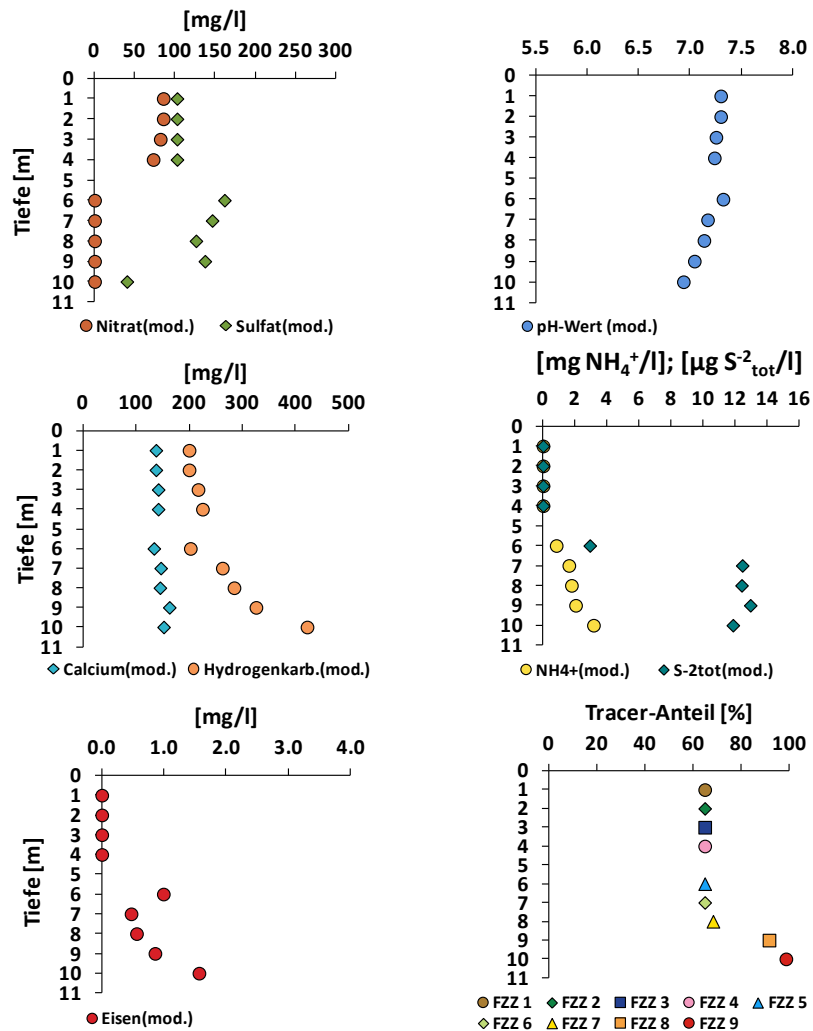


Abb. 10-31: Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2038

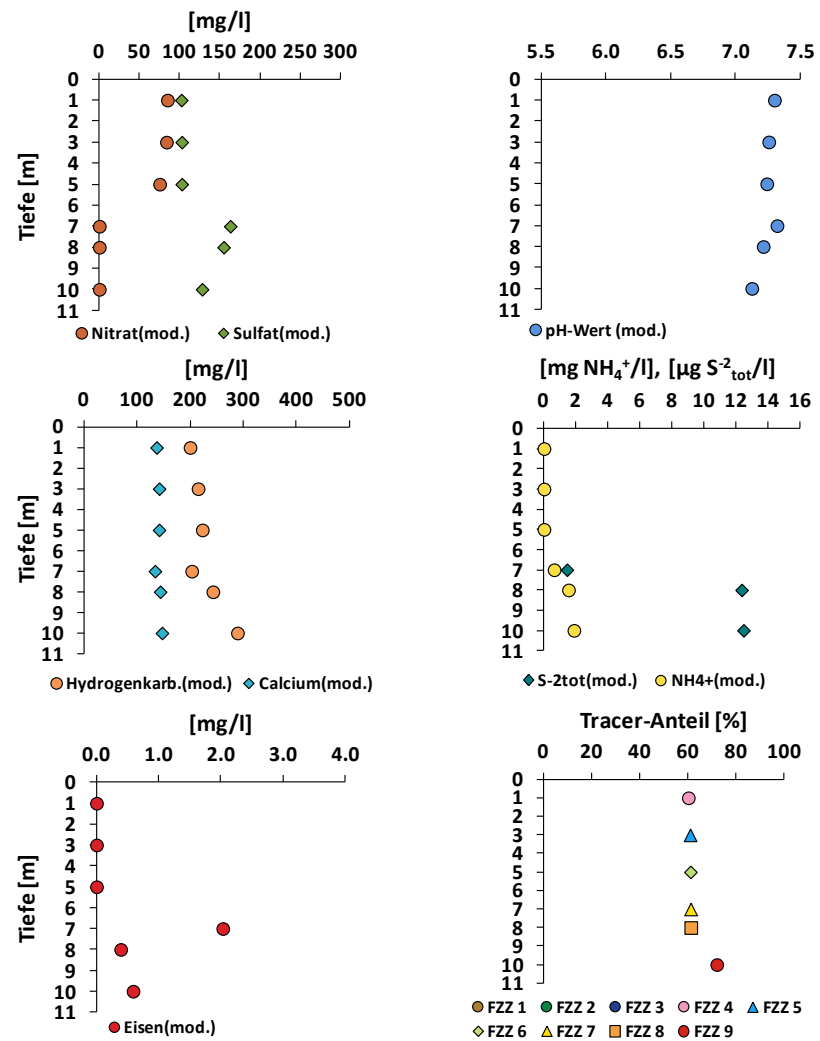


Abb. 10-32: Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2038

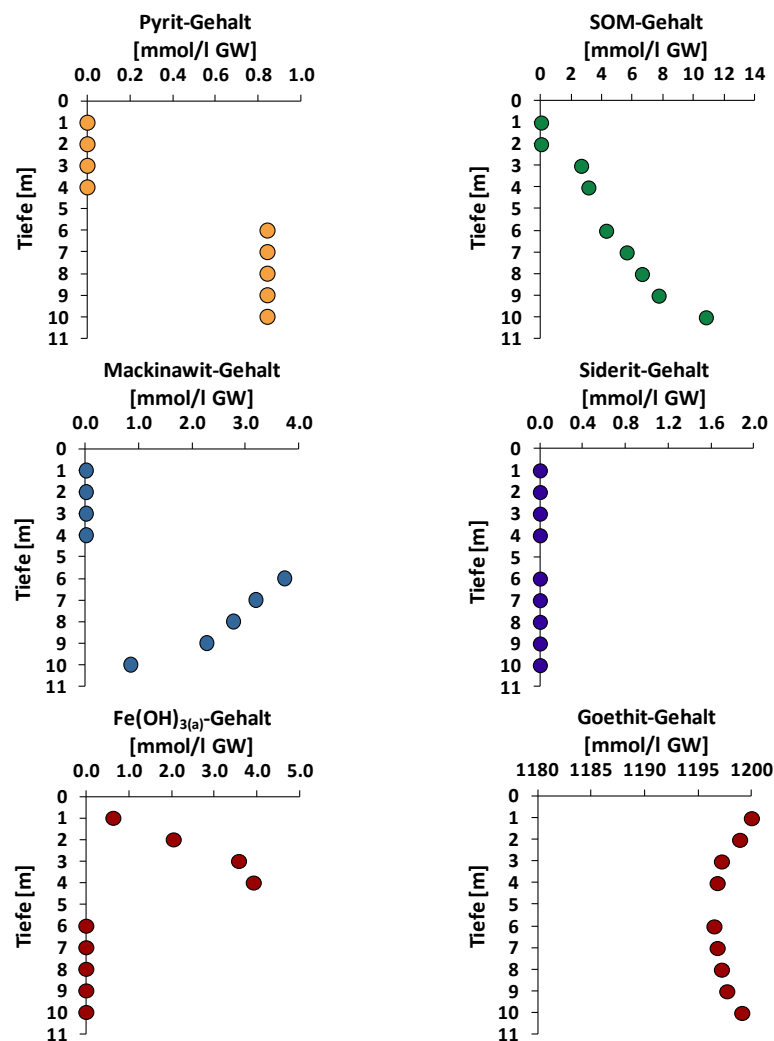


Abb. 10-33: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2038

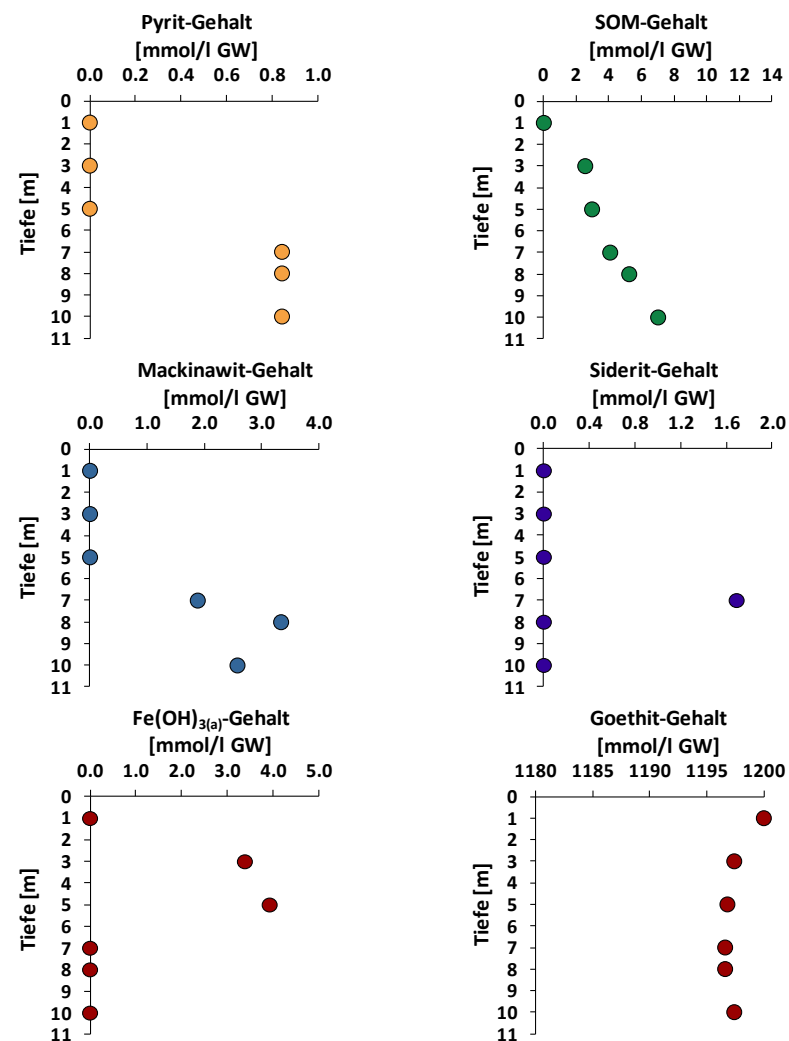


Abb. 10-34: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2038

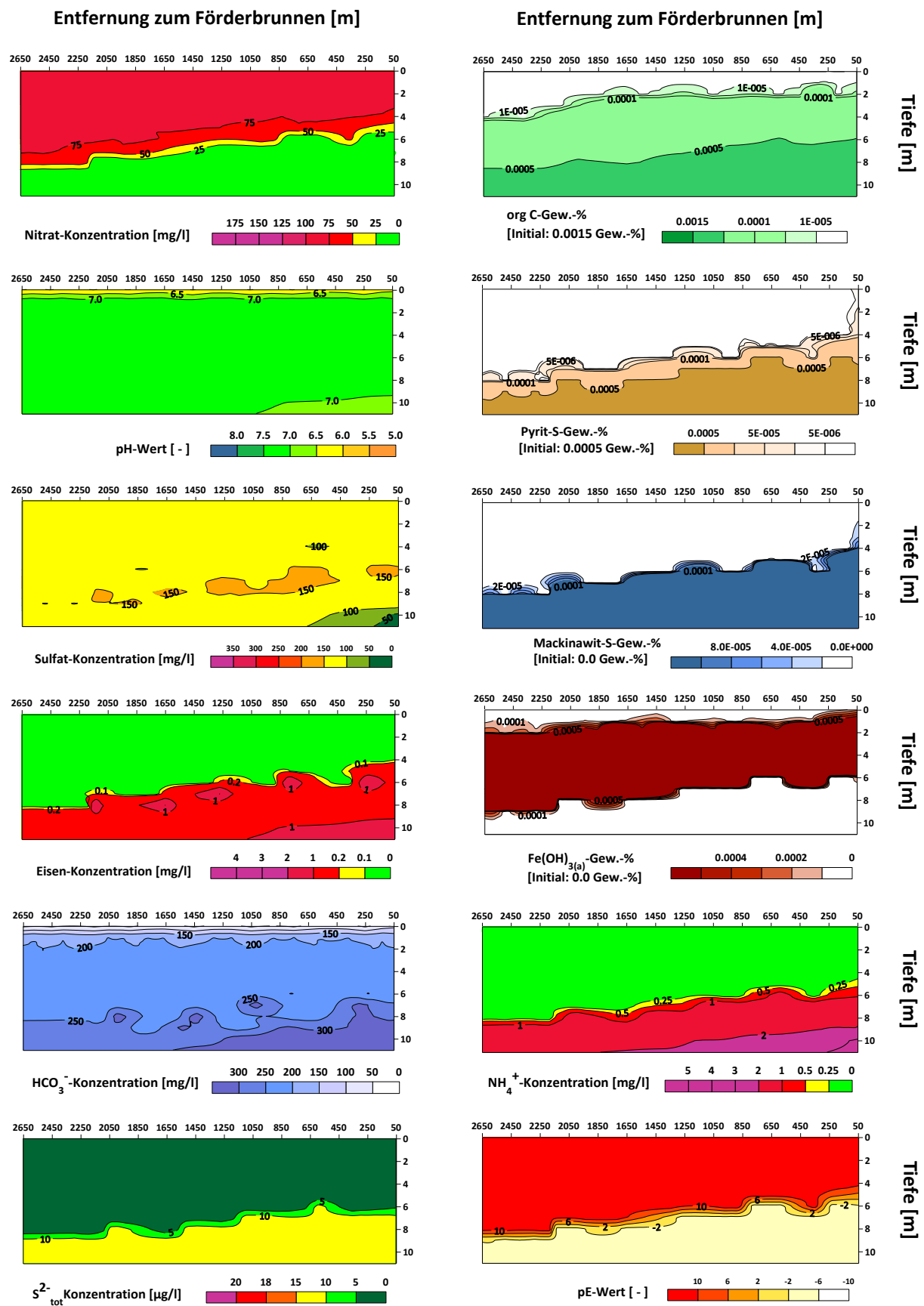


Abb. 10-35: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2038

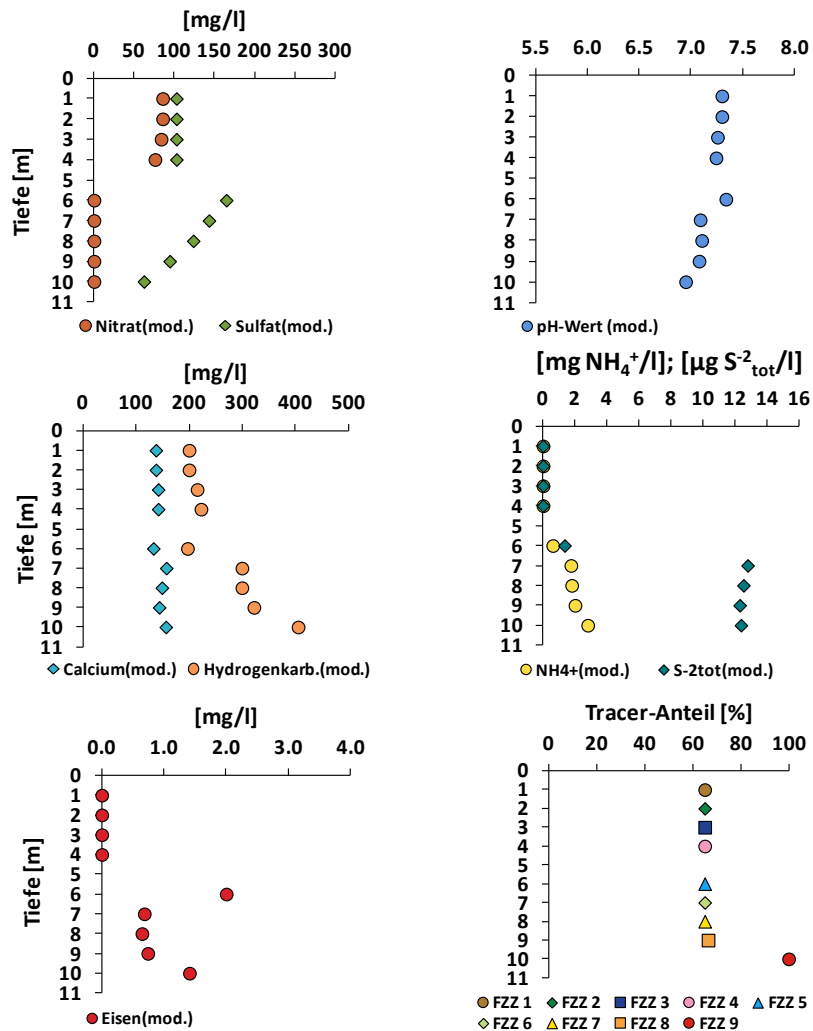


Abb. 10-36: Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2048

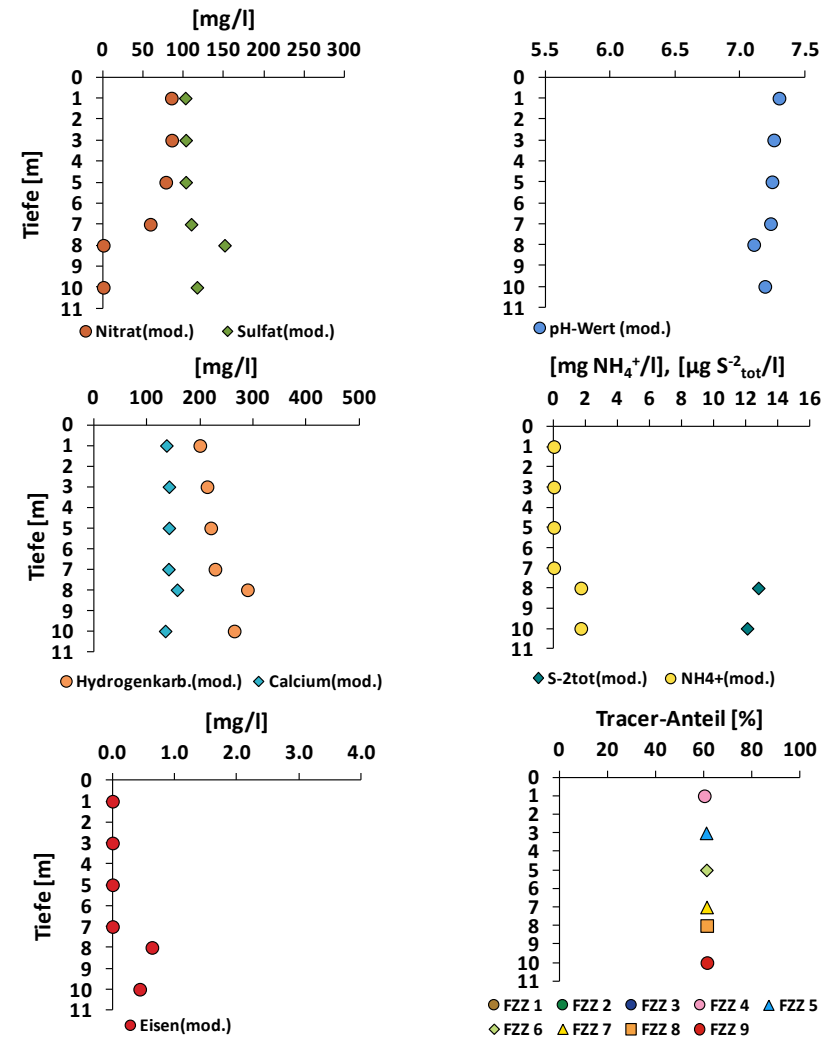


Abb. 10-37: Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2048

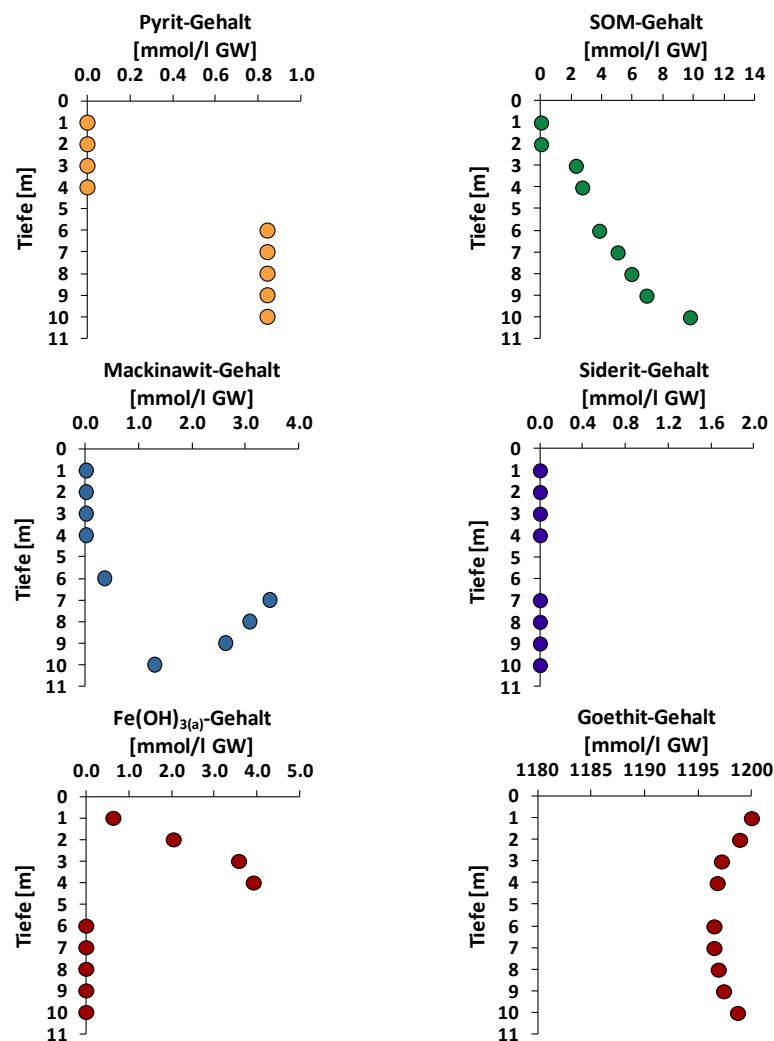


Abb. 10-38: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2048

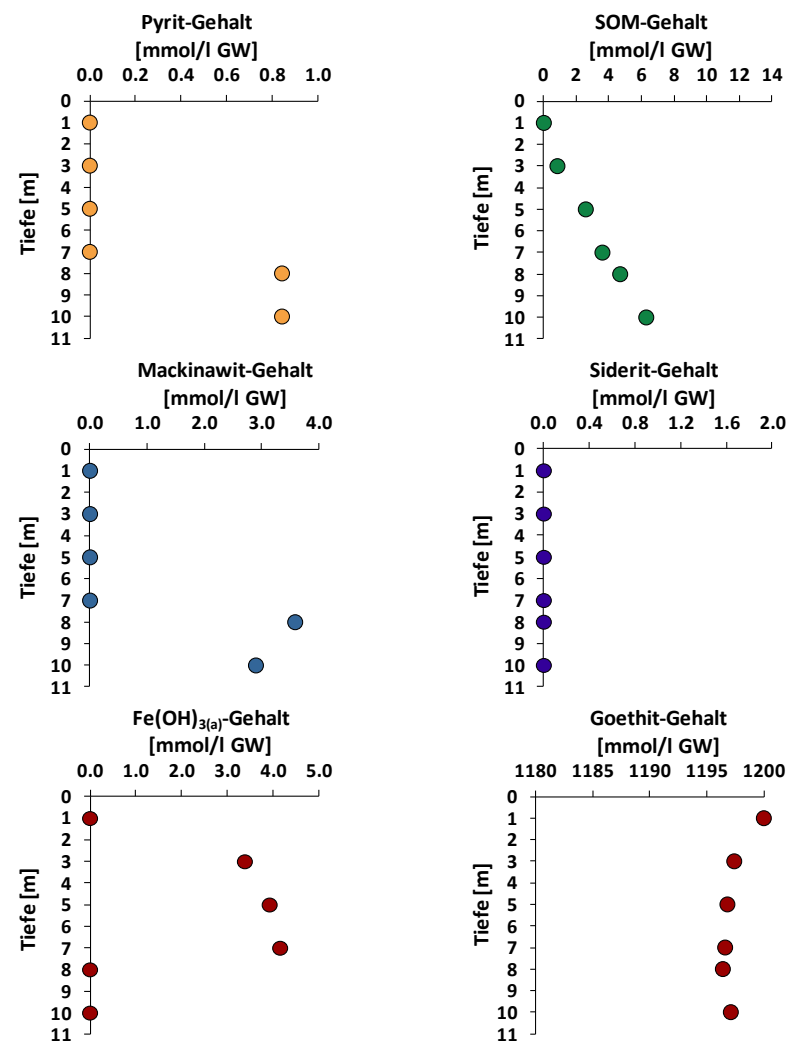


Abb. 10-39: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2048

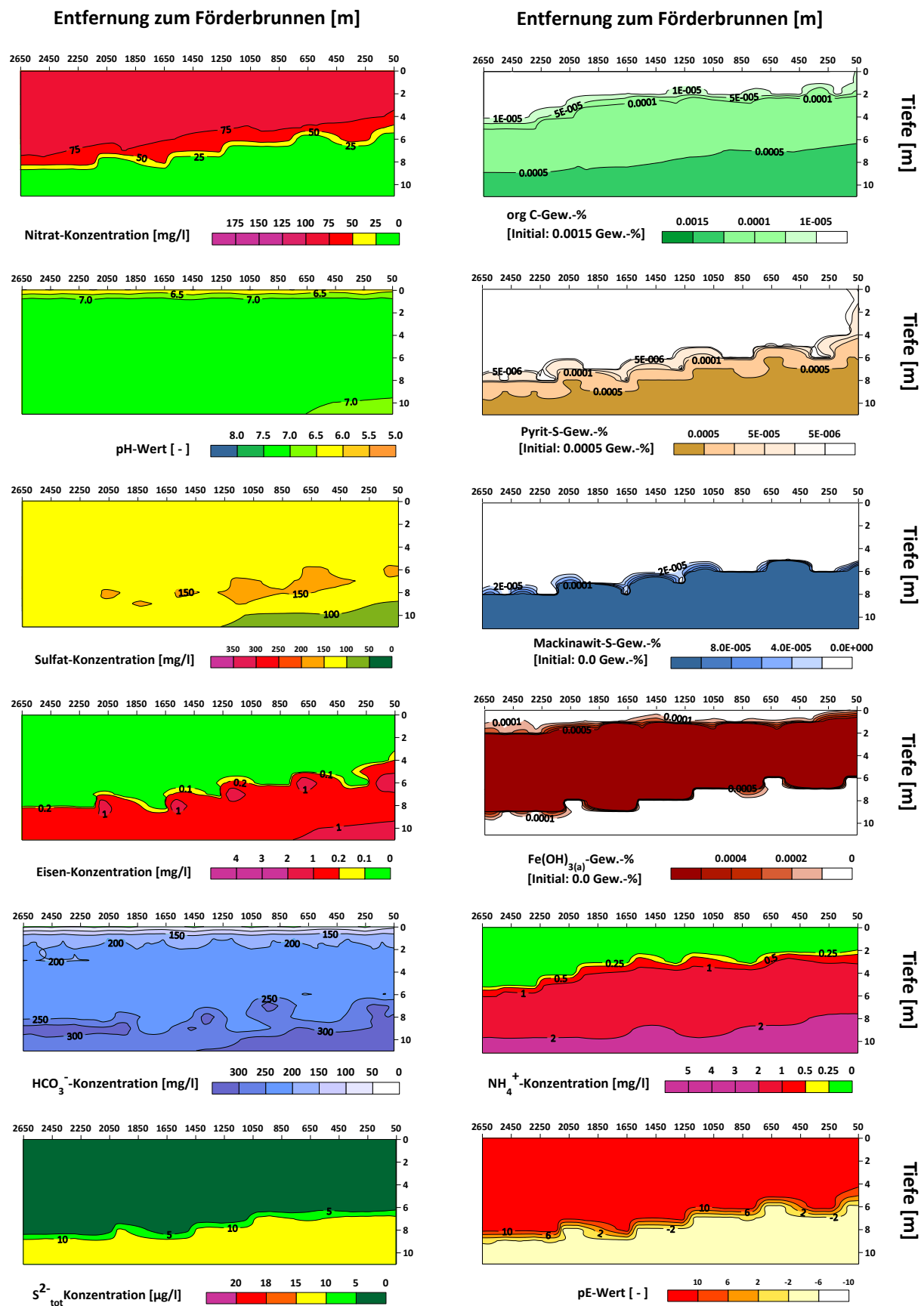


Abb. 10-40: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2048

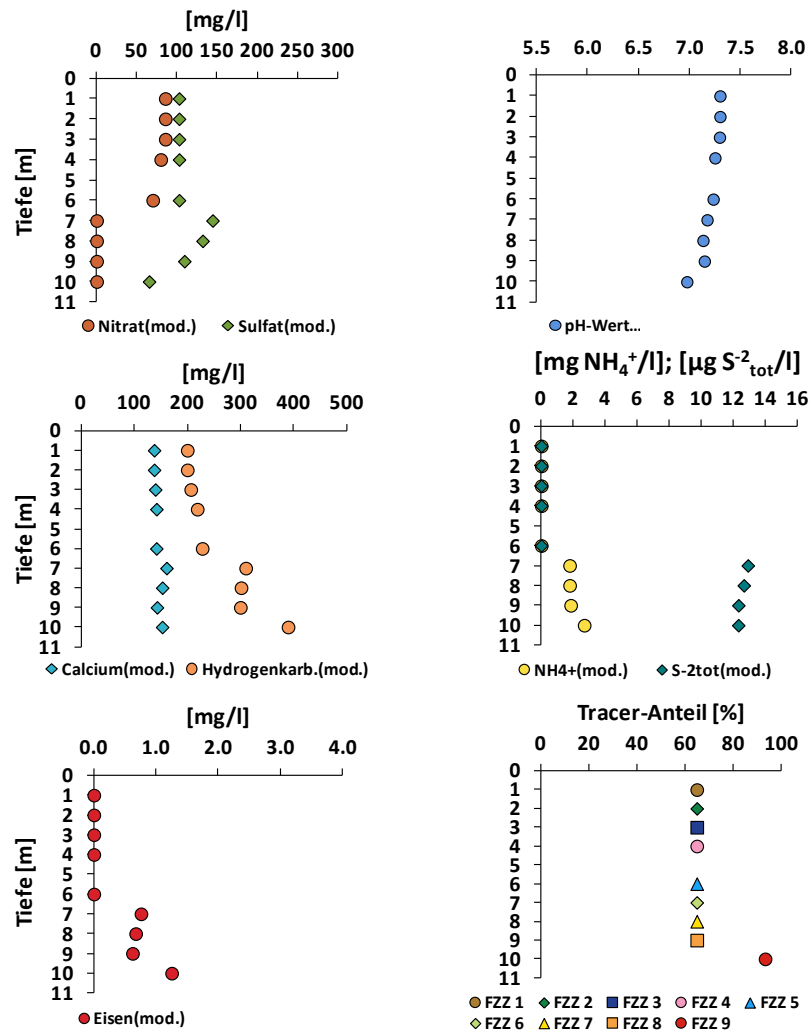


Abb. 10-41: Grundwasserbeschaffenheit im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2068

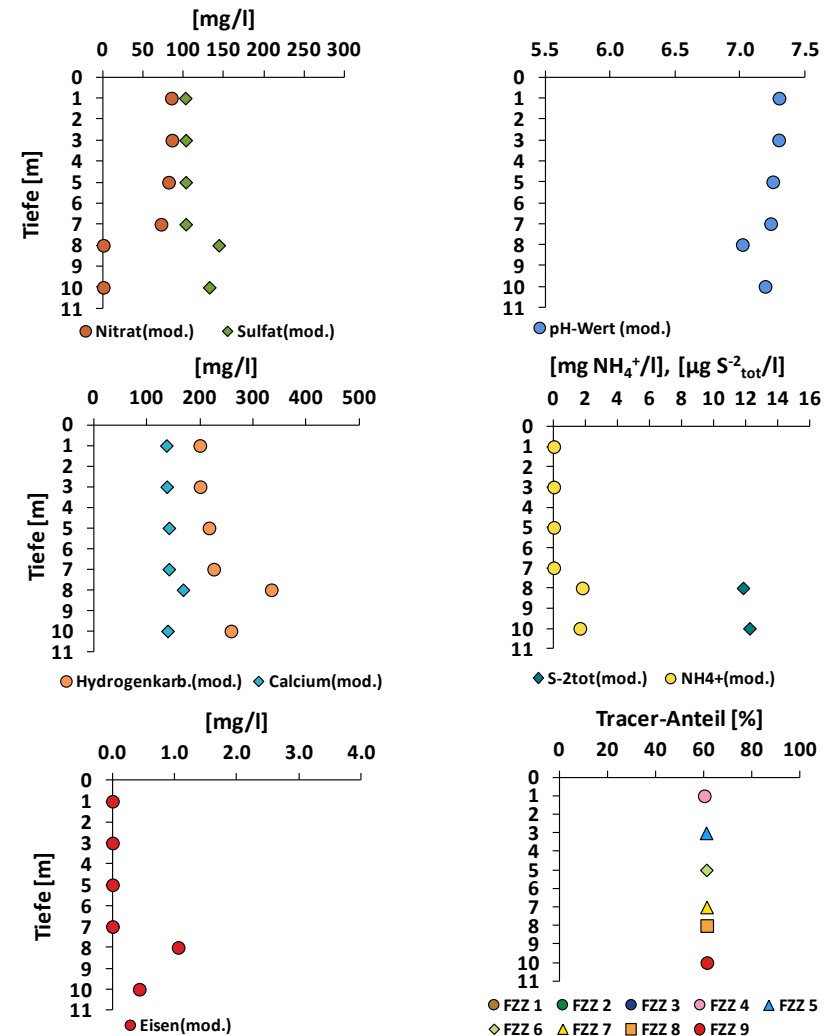


Abb. 10-42: Grundwasserbeschaffenheit in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2068

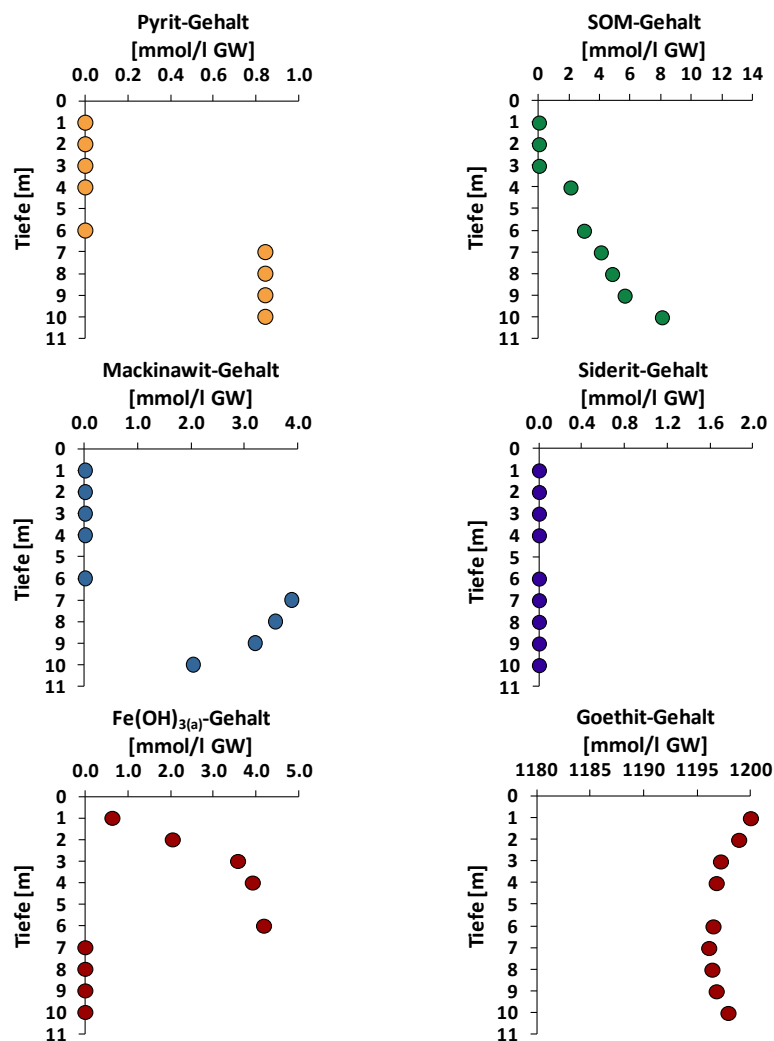


Abb. 10-43: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts im Anstrombereich des Förderbrunnens des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2068

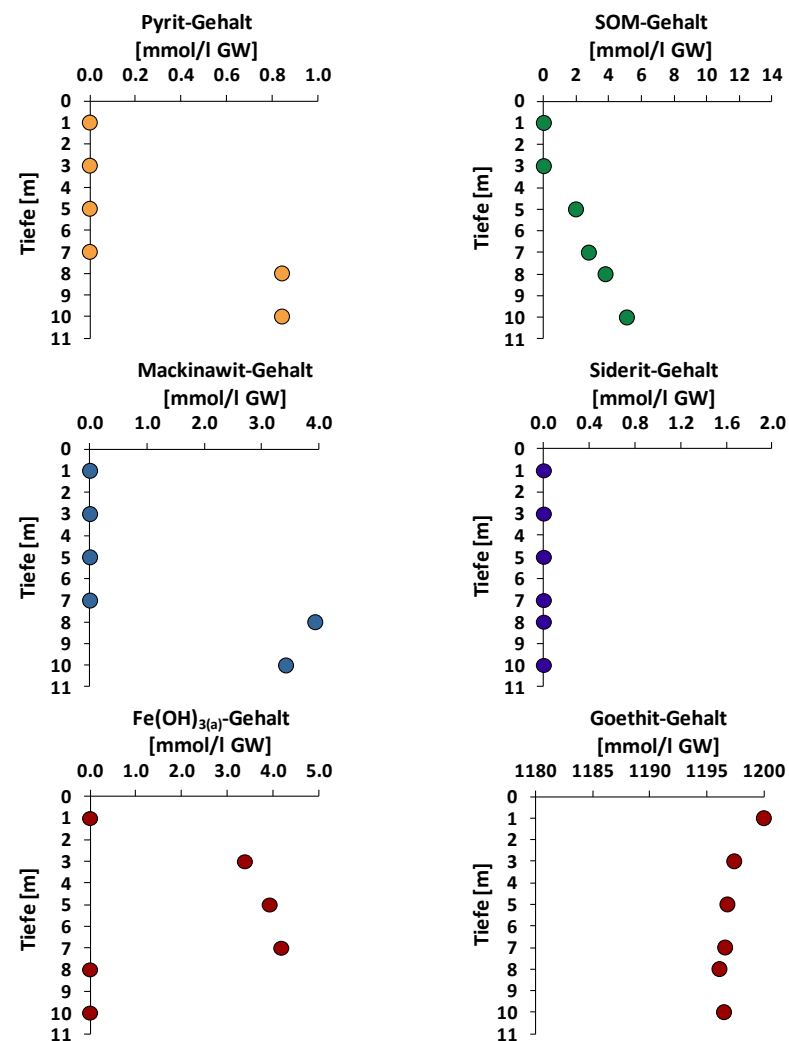


Abb. 10-44: Stoffgehalte des Feststoffgerüsts in der Mitte des Wassereinzugsgebiets des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2068

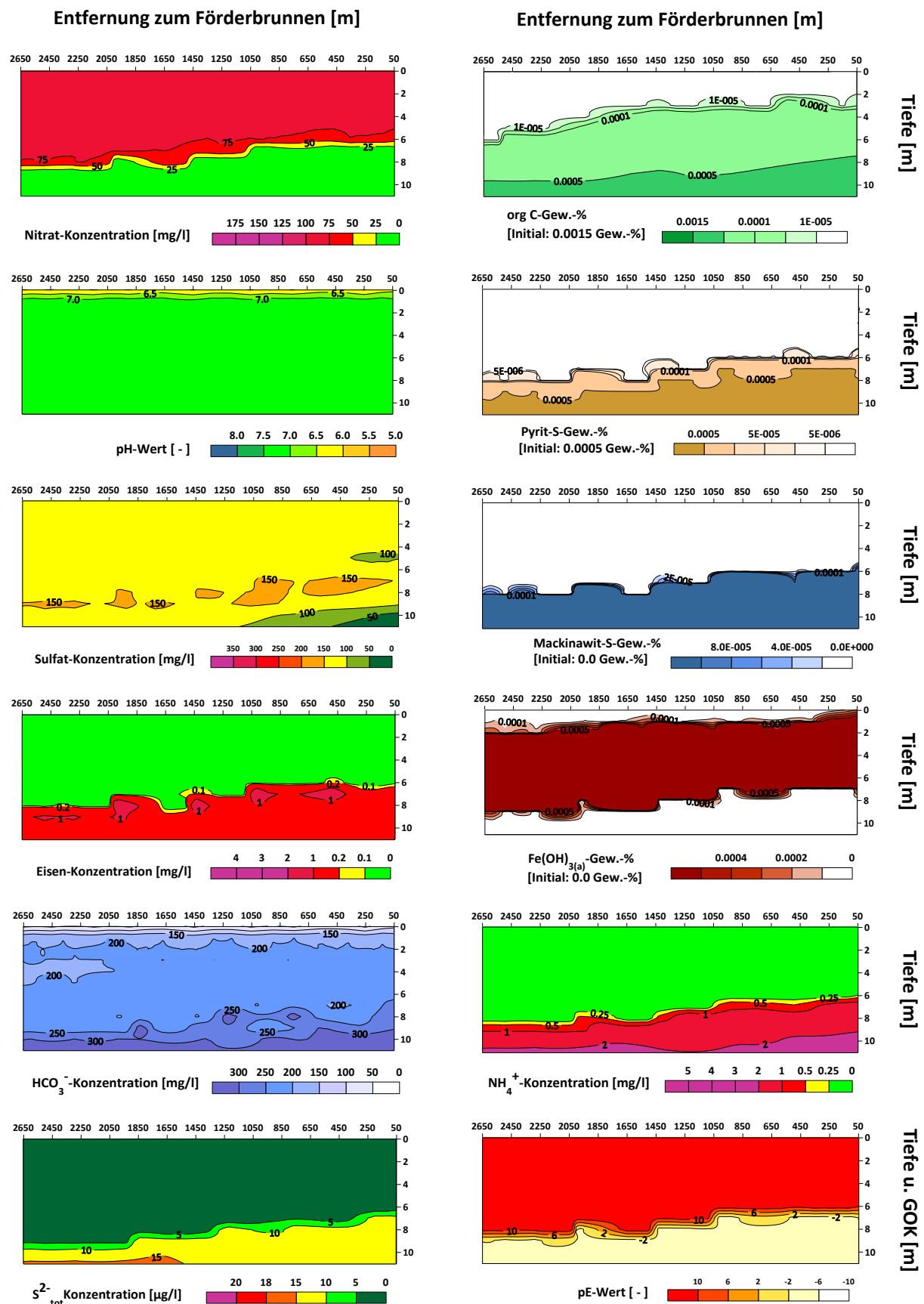


Abb. 10-45: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHREEQC-Modells im Modelljahr 2068

Anhang 2: Weitere Ergebnisse der PHAST-Modellierung

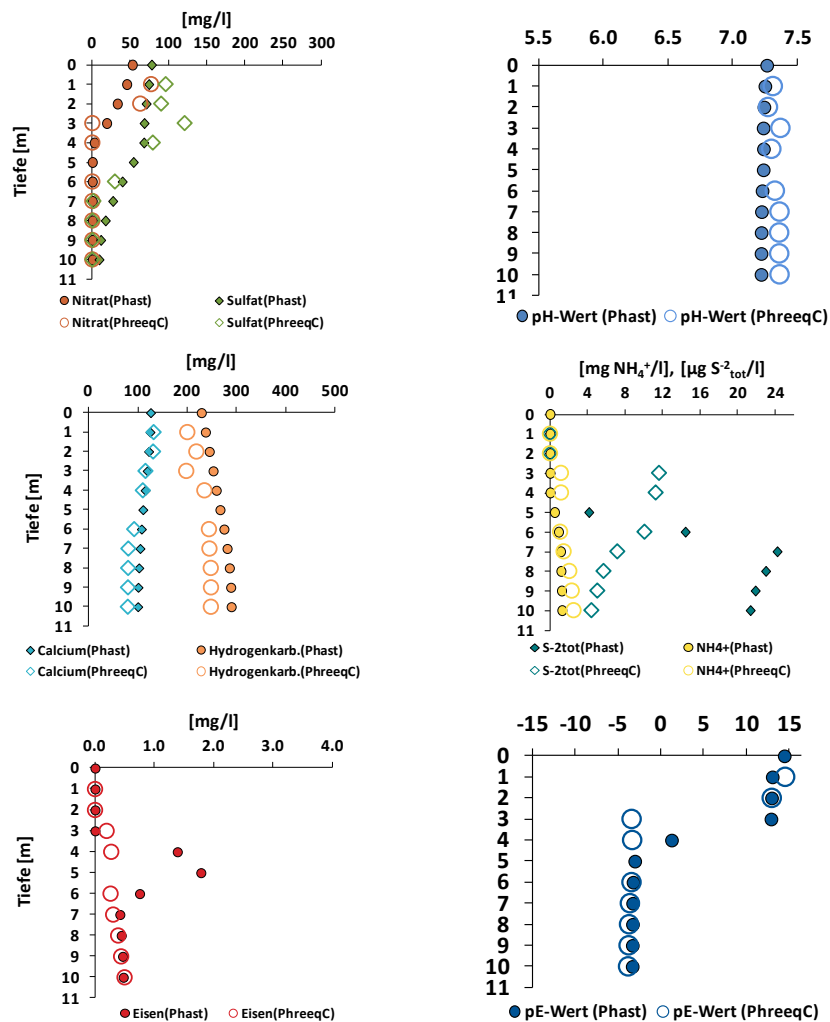


Abb. 10-46: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 1968

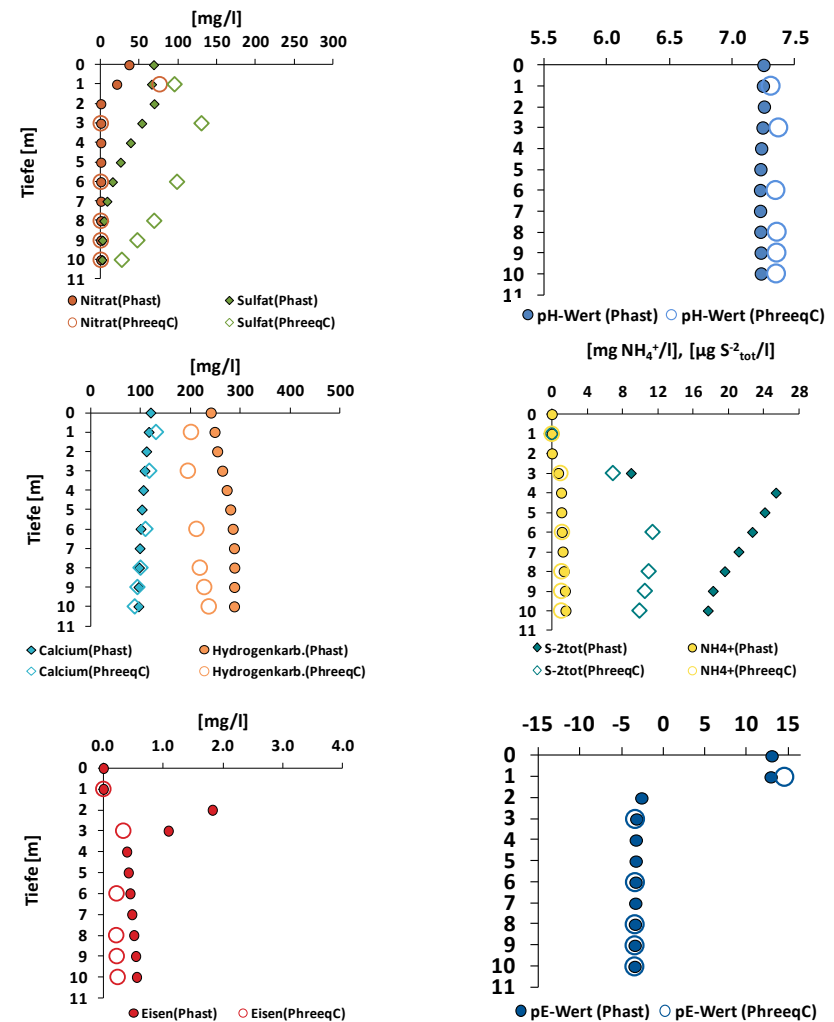


Abb. 10-47: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in der Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 1968

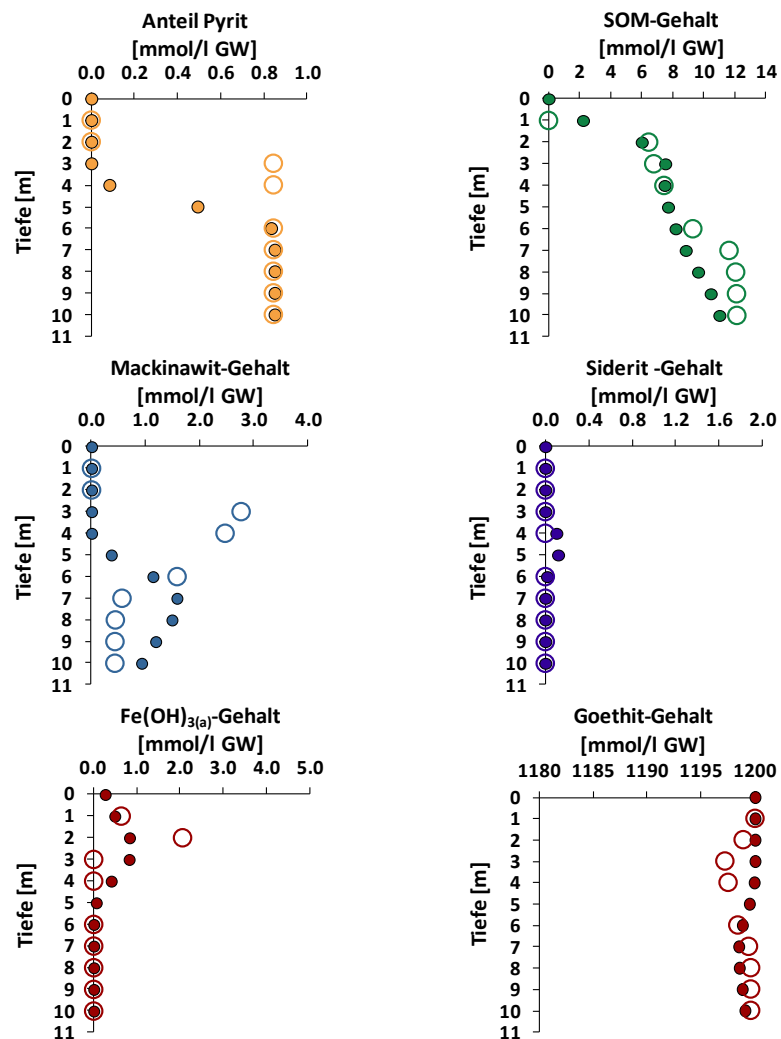


Abb. 10-48: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 1968

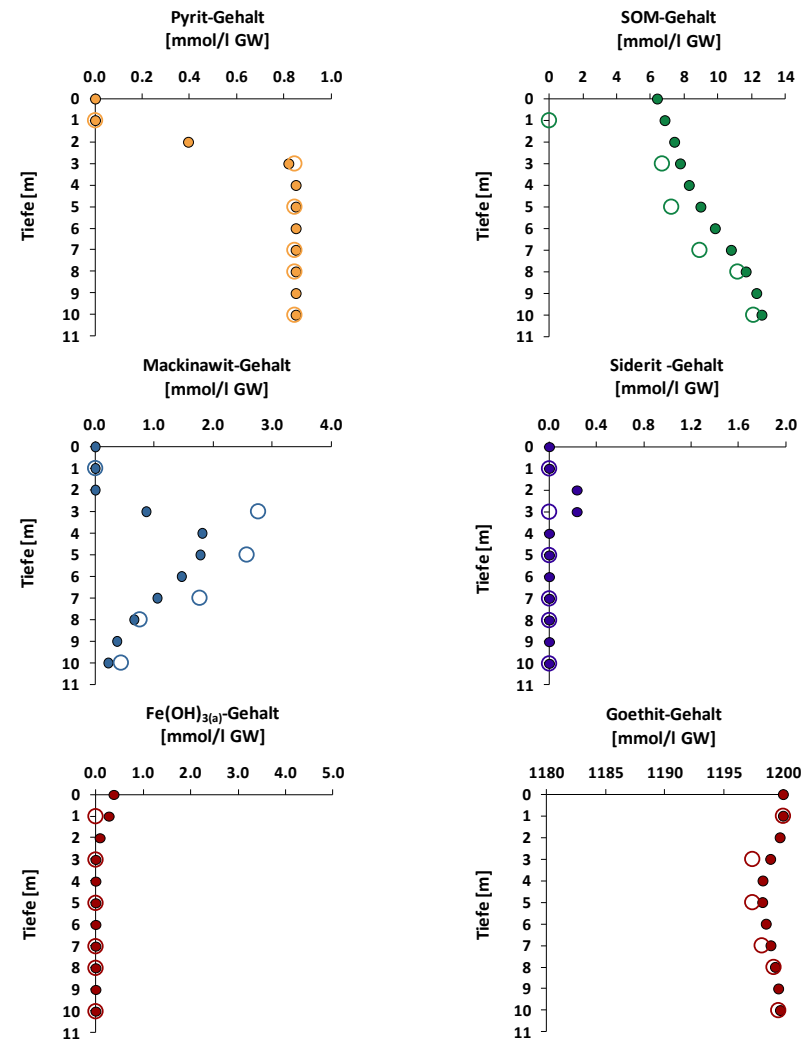


Abb. 10-49: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte der des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 1968

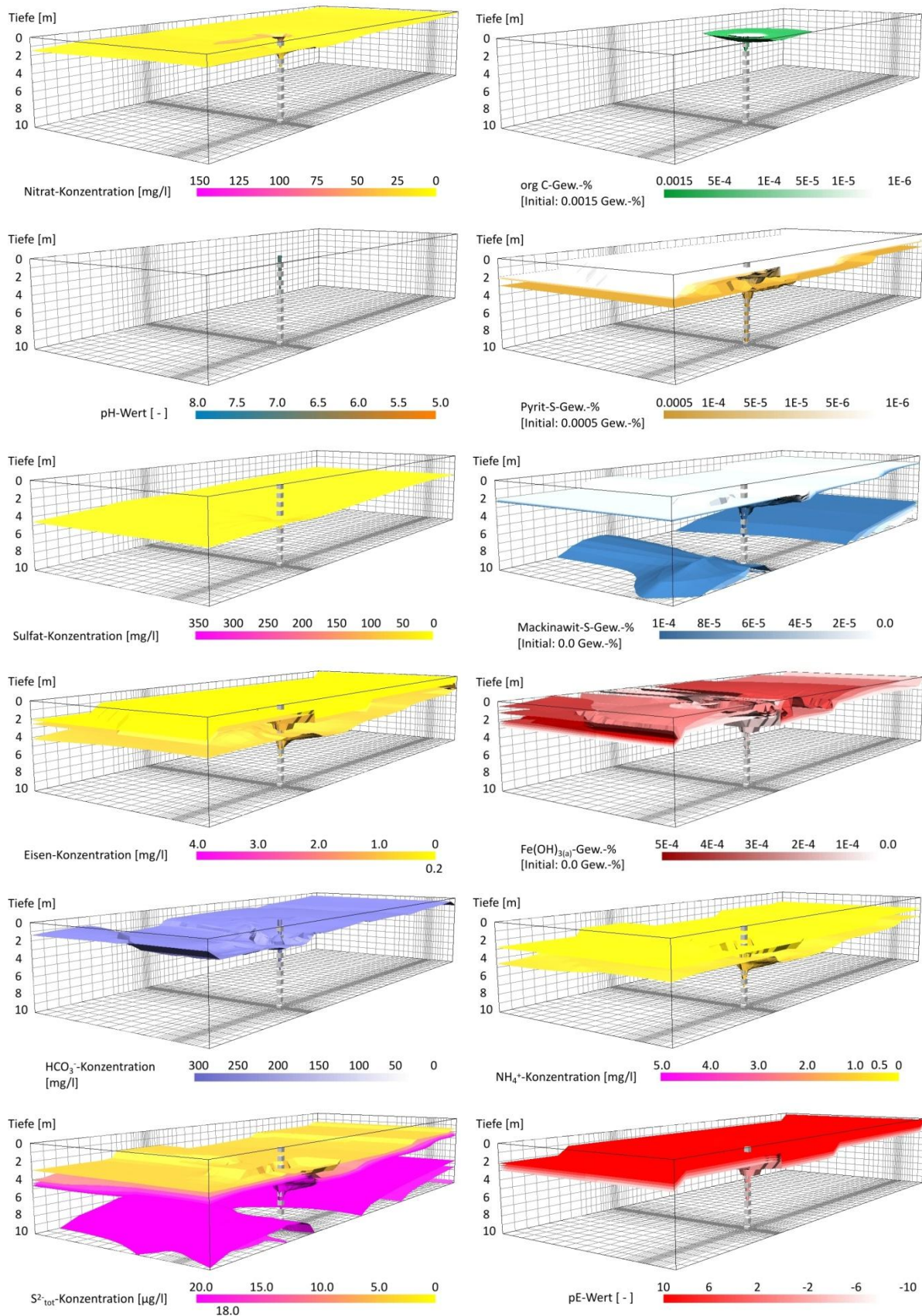


Abb. 10-50: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 1968 - Darstellung der Isoflächen

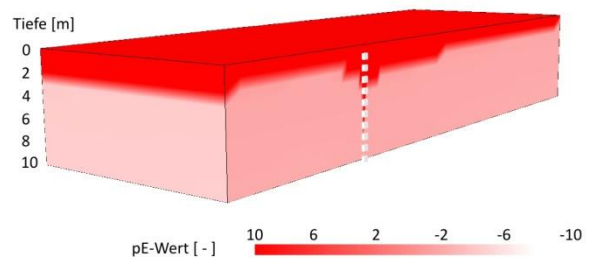
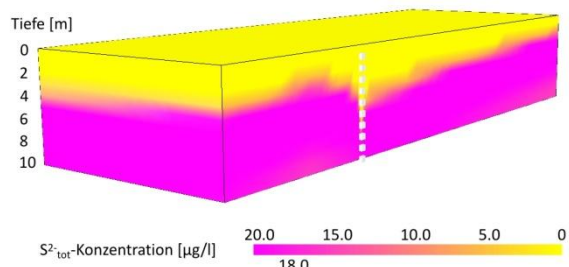
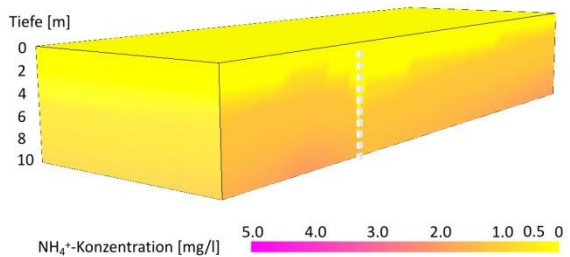
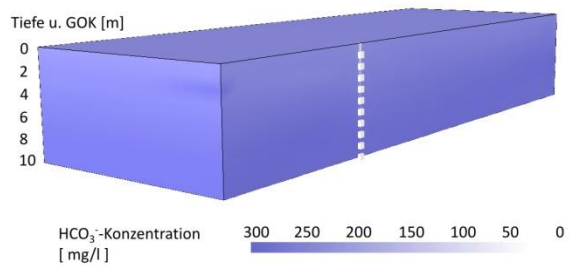
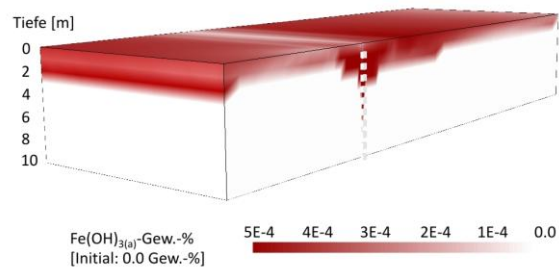
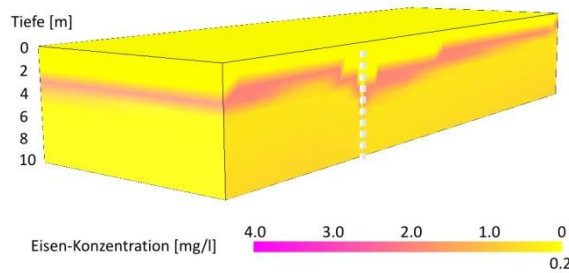
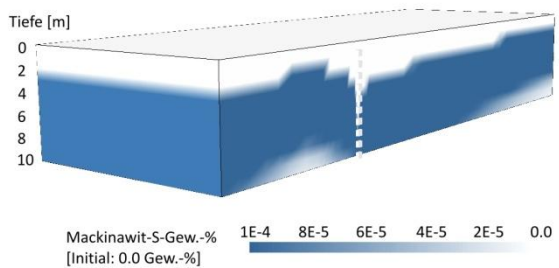
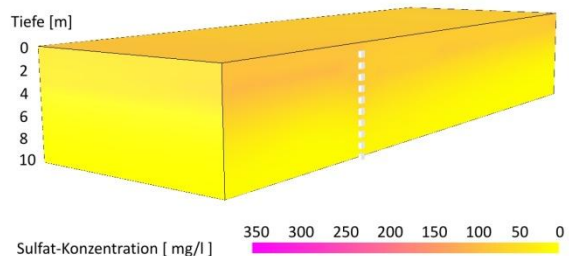
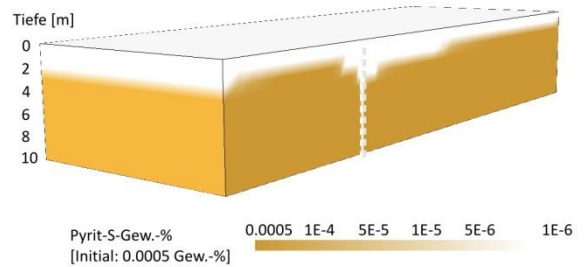
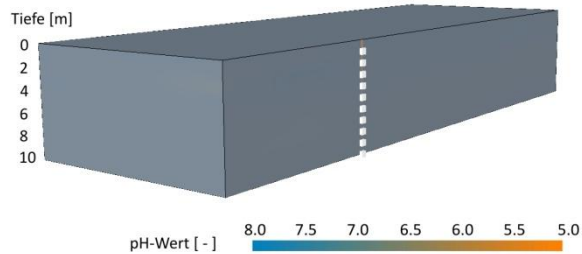
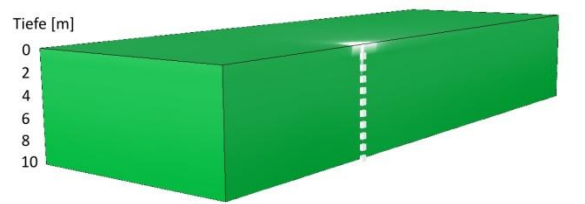
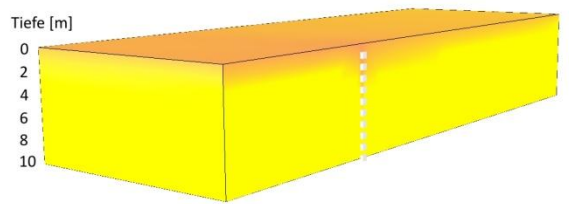


Abb. 10-51: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 1968 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung

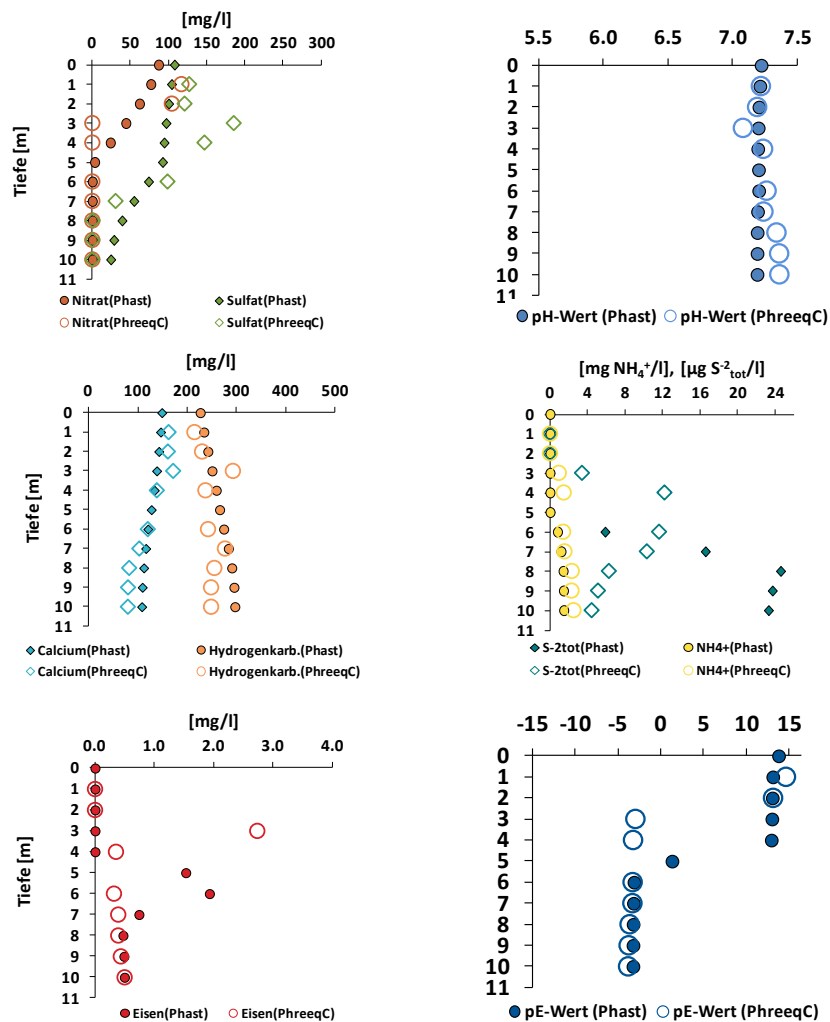


Abb. 10-52: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 1978

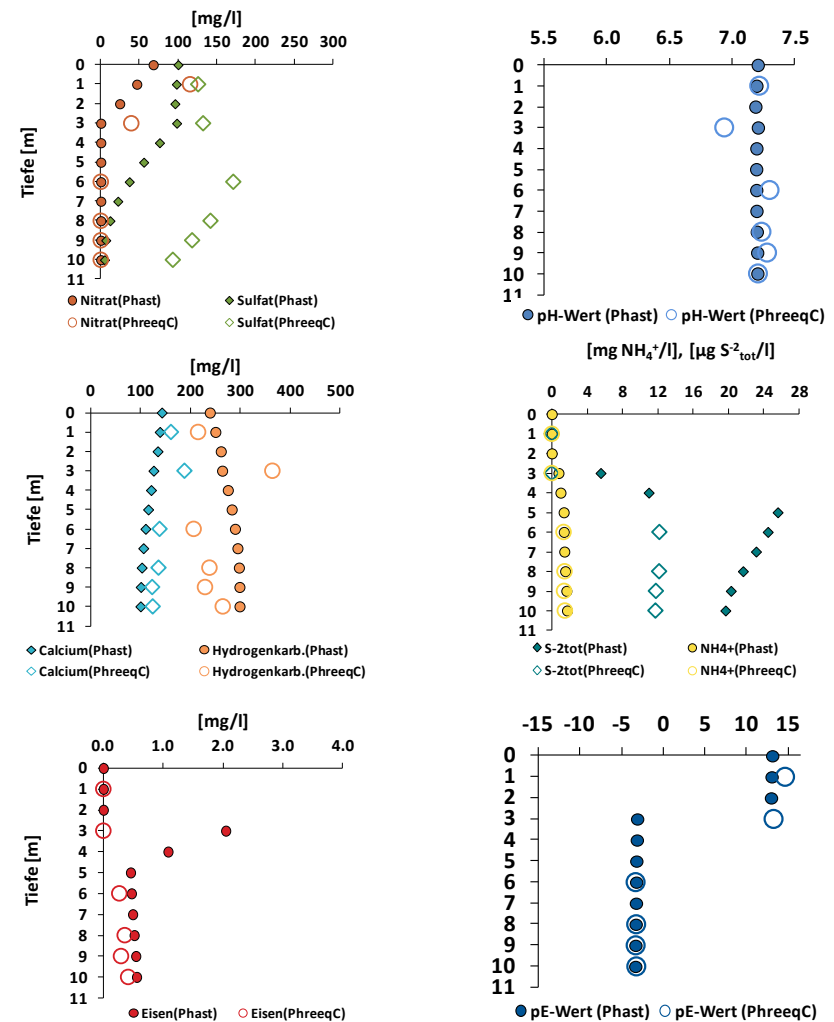


Abb. 10-53: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in der Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 1978

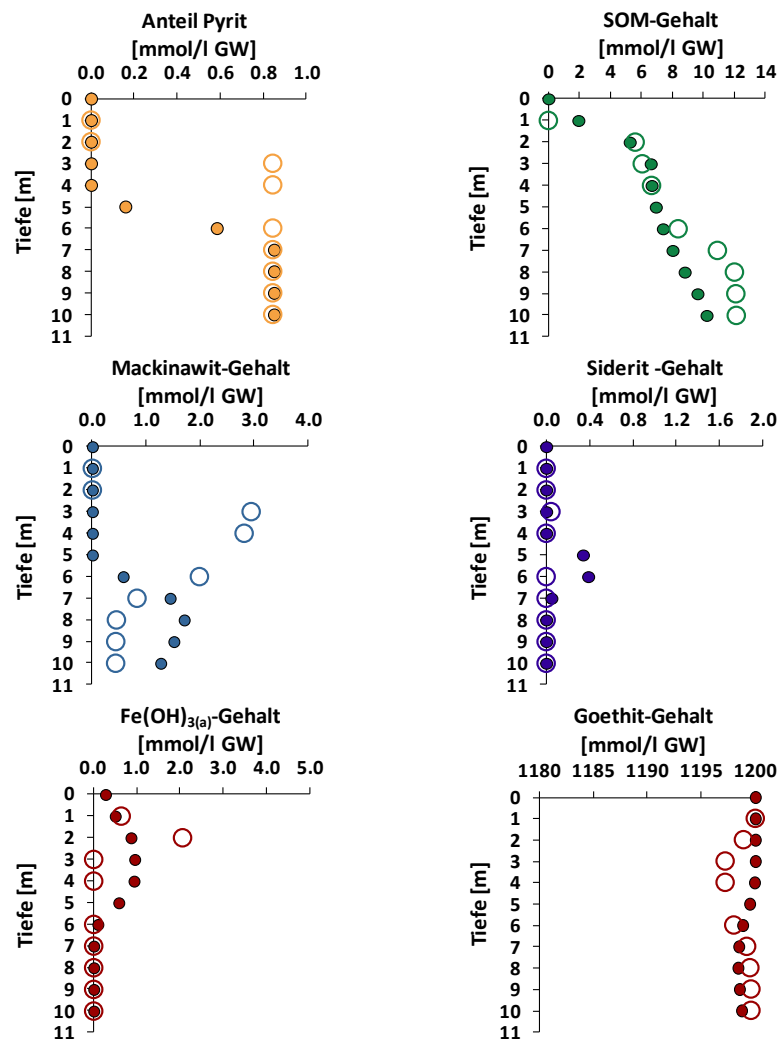


Abb. 10-54: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 1978

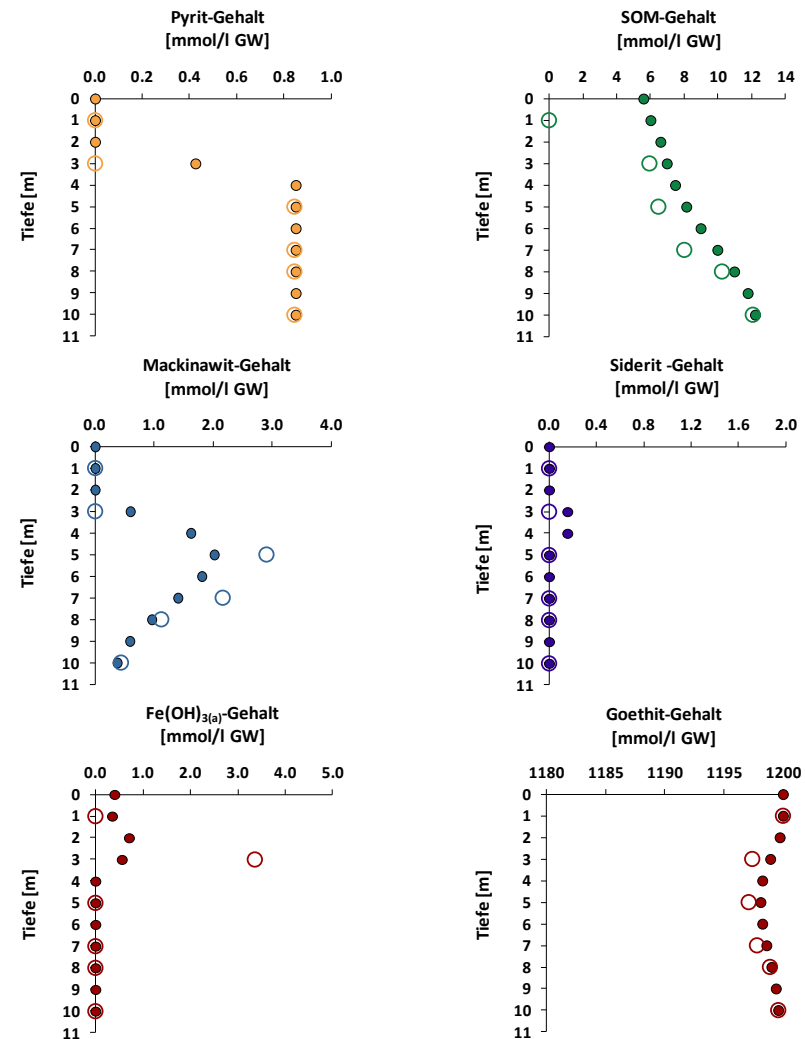


Abb. 10-55: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte der des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 1978

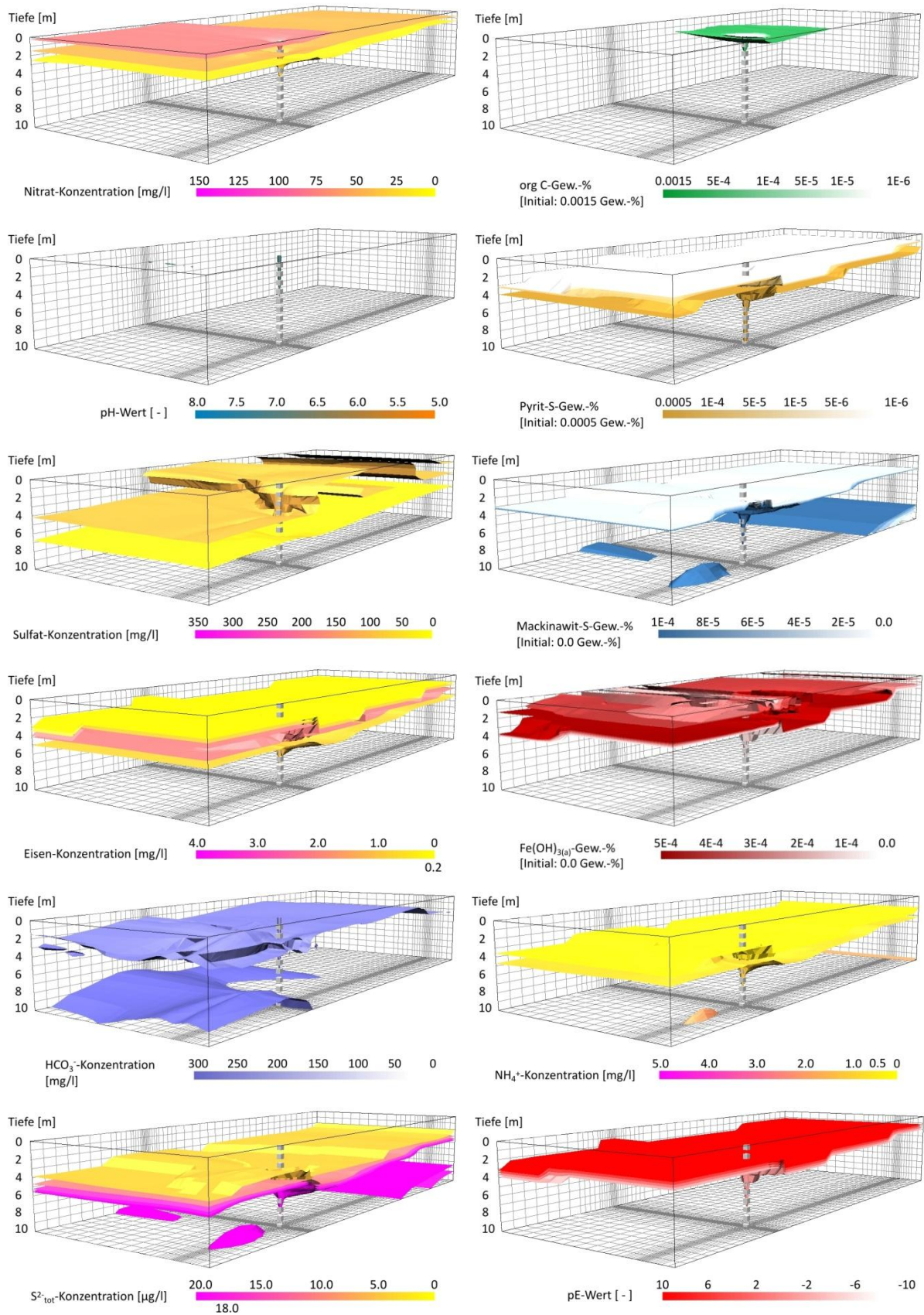


Abb. 10-56: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 1978 - Darstellung der Isoflächen

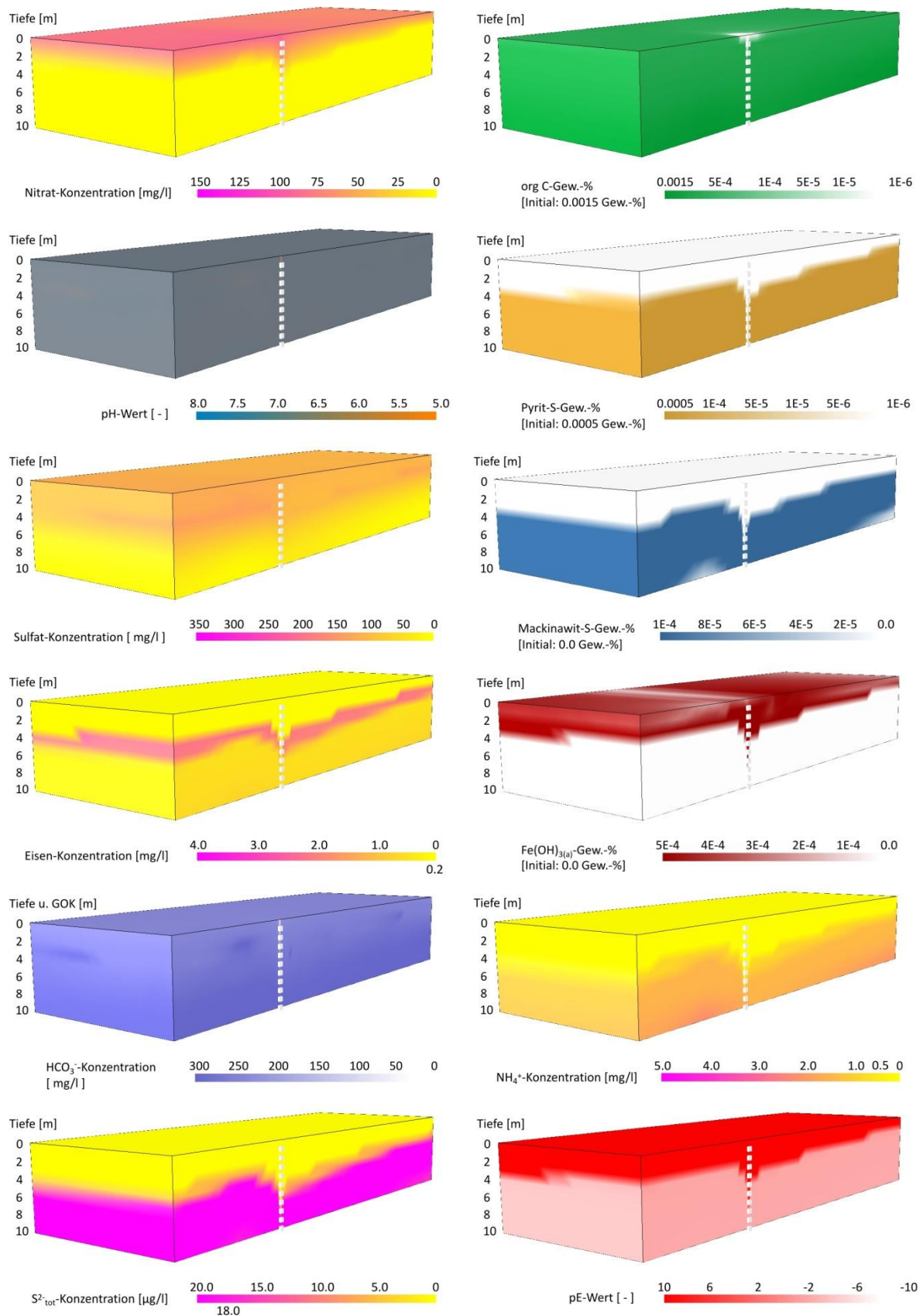


Abb. 10-57: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 1978 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung

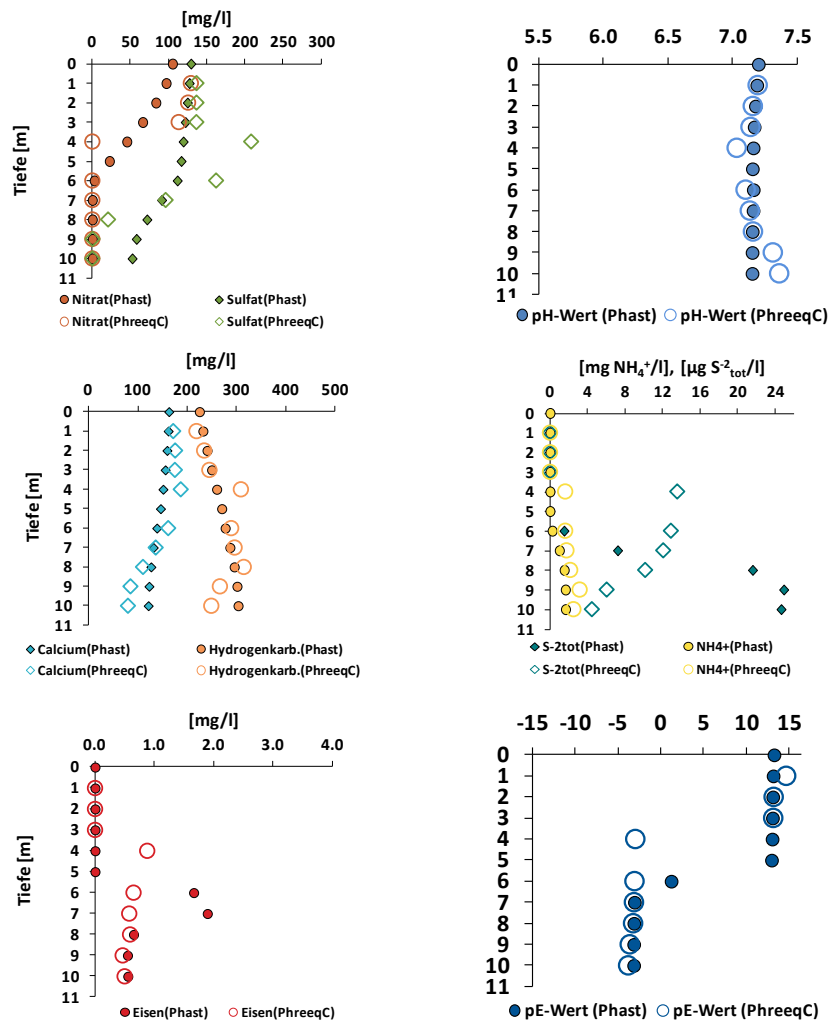


Abb. 10-58: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 1988

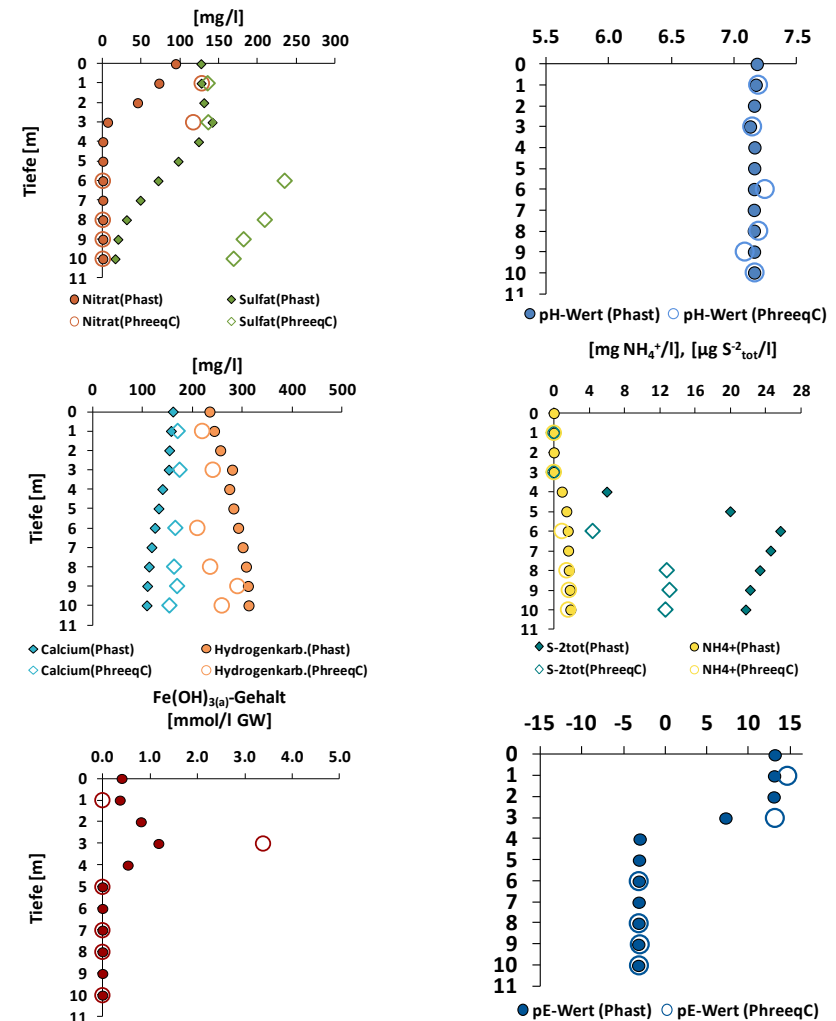


Abb. 10-59: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in der Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 1988

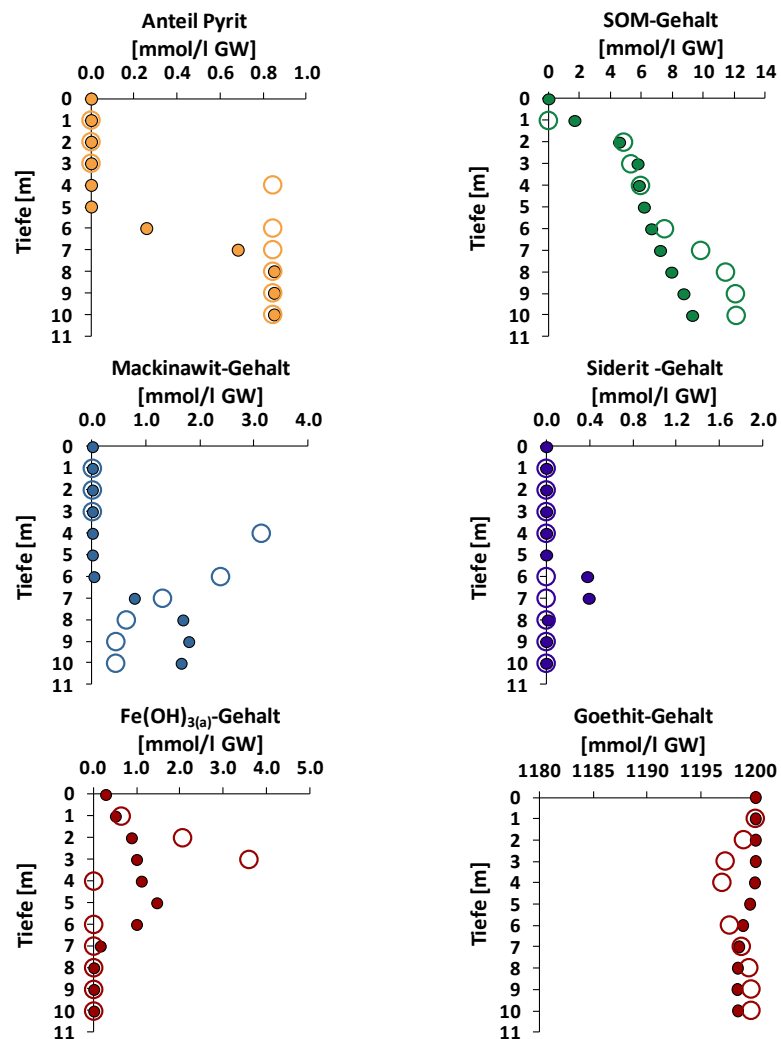


Abb. 10-60: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 1988

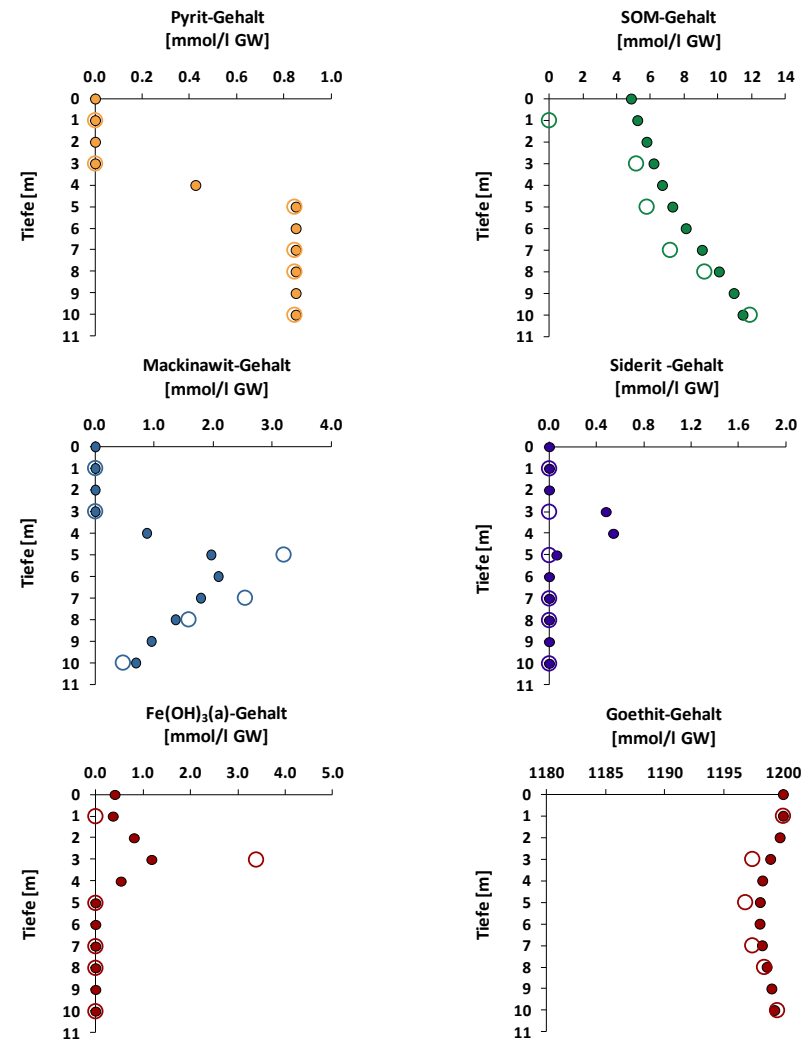


Abb. 10-61: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 1988

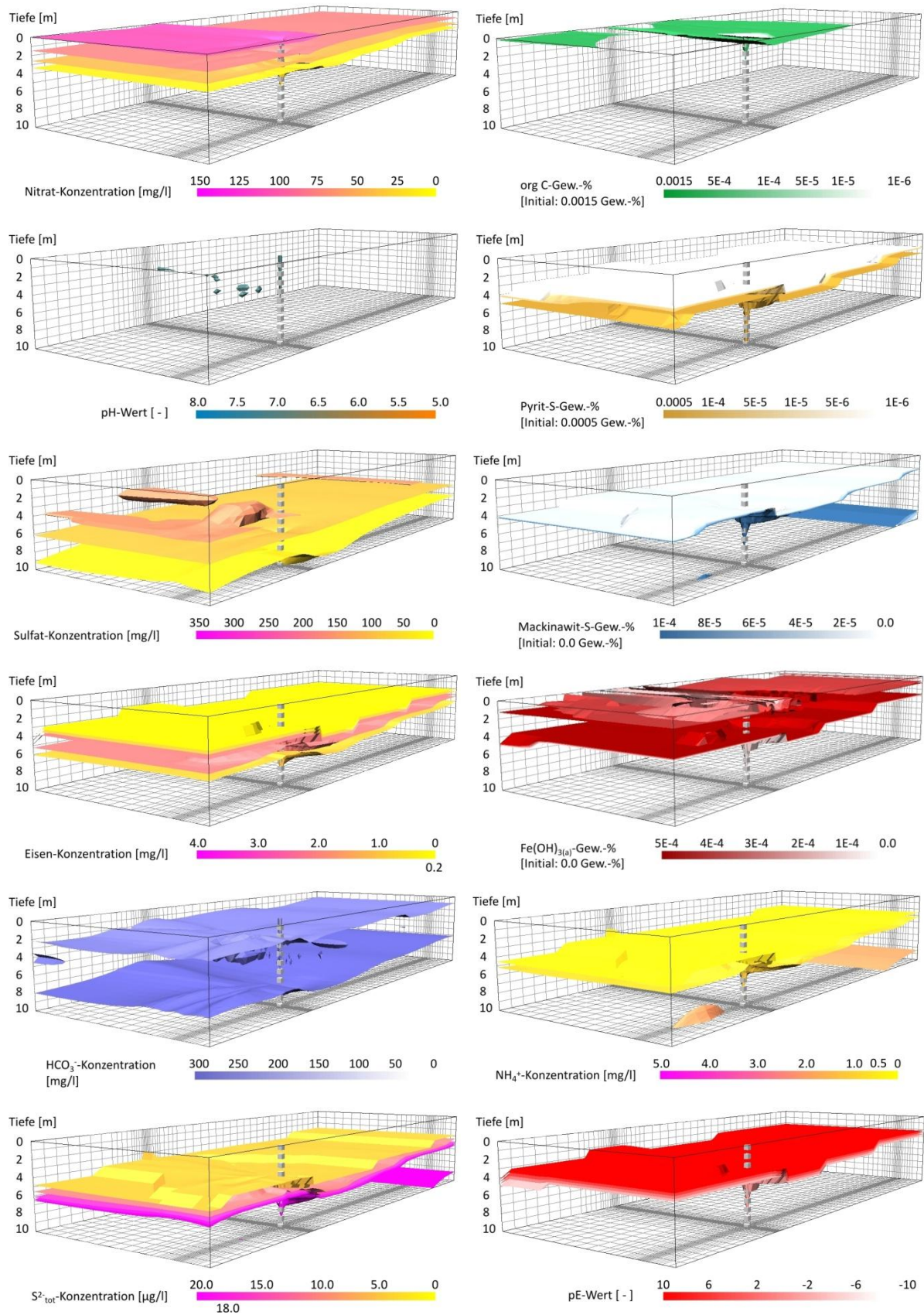


Abb. 10-62: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 1988 - Darstellung der Isoflächen

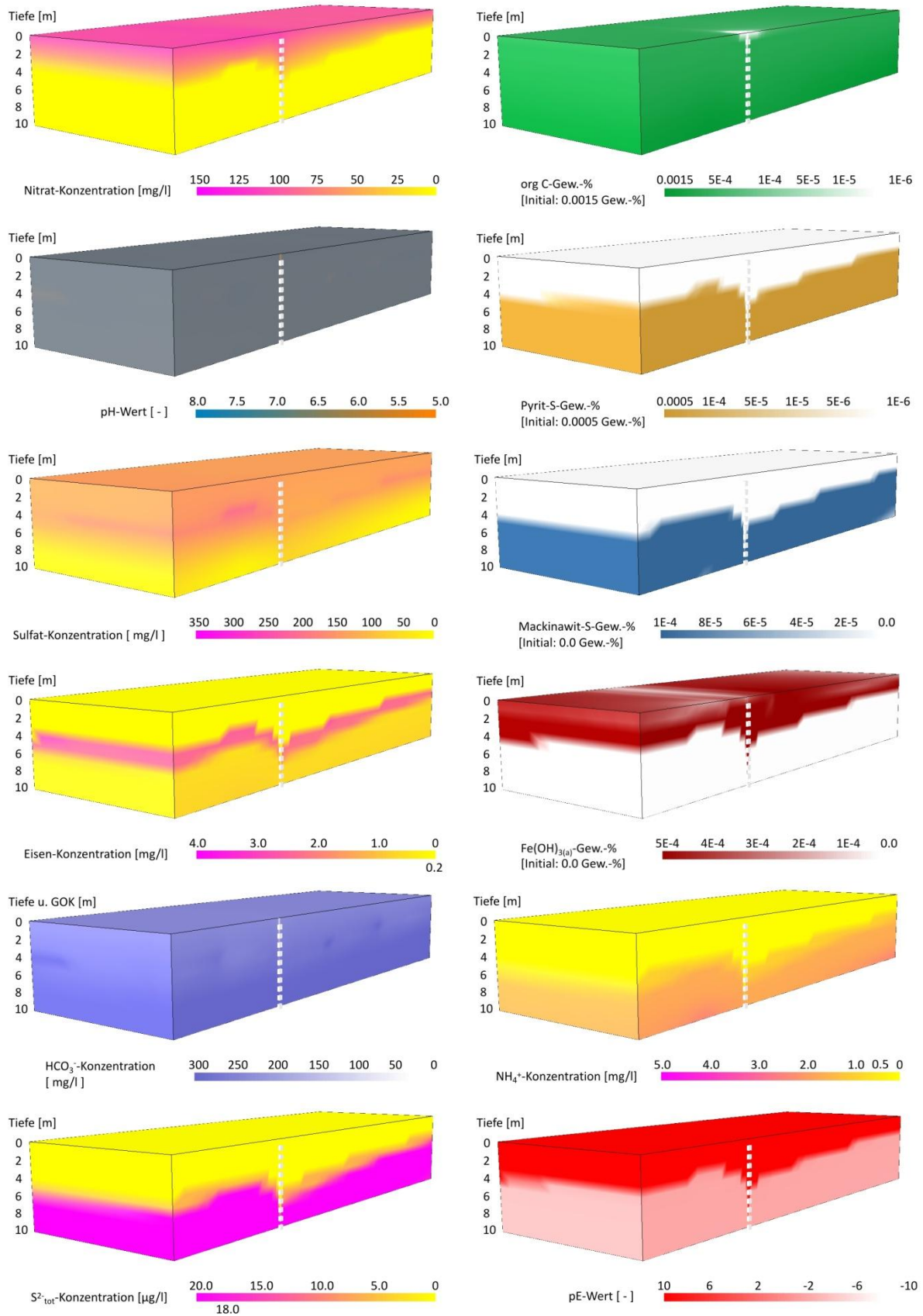


Abb. 10-63: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 1988 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung

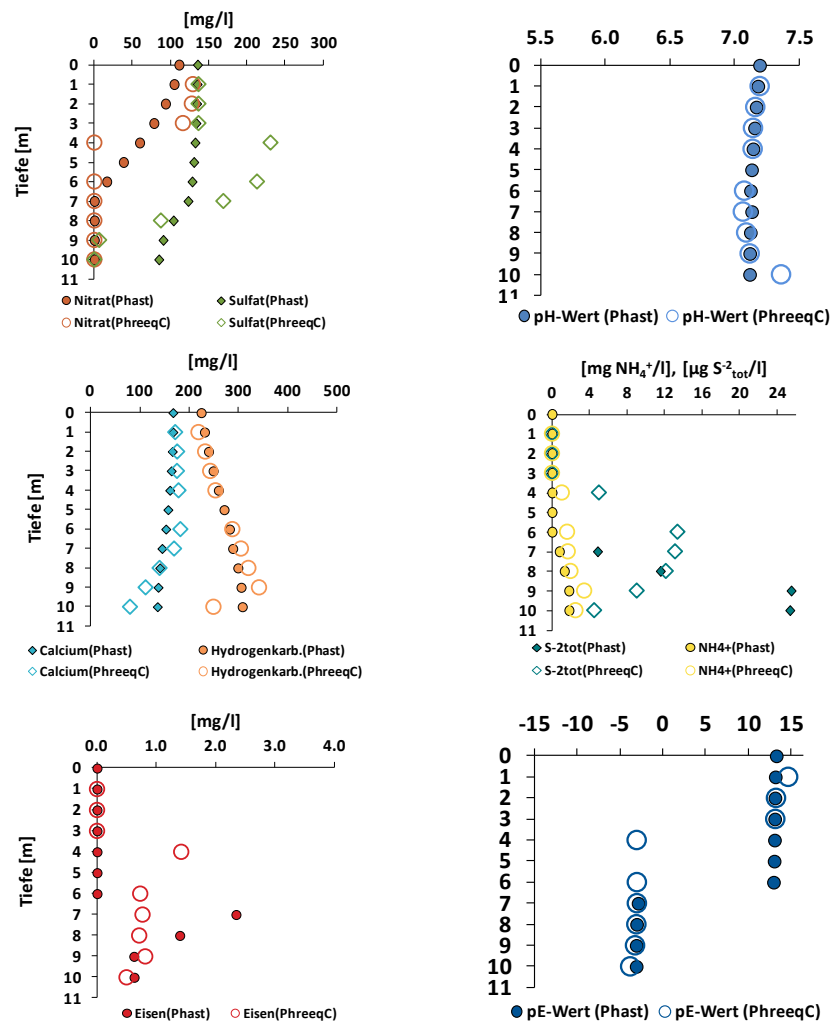


Abb. 10-64: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 1998

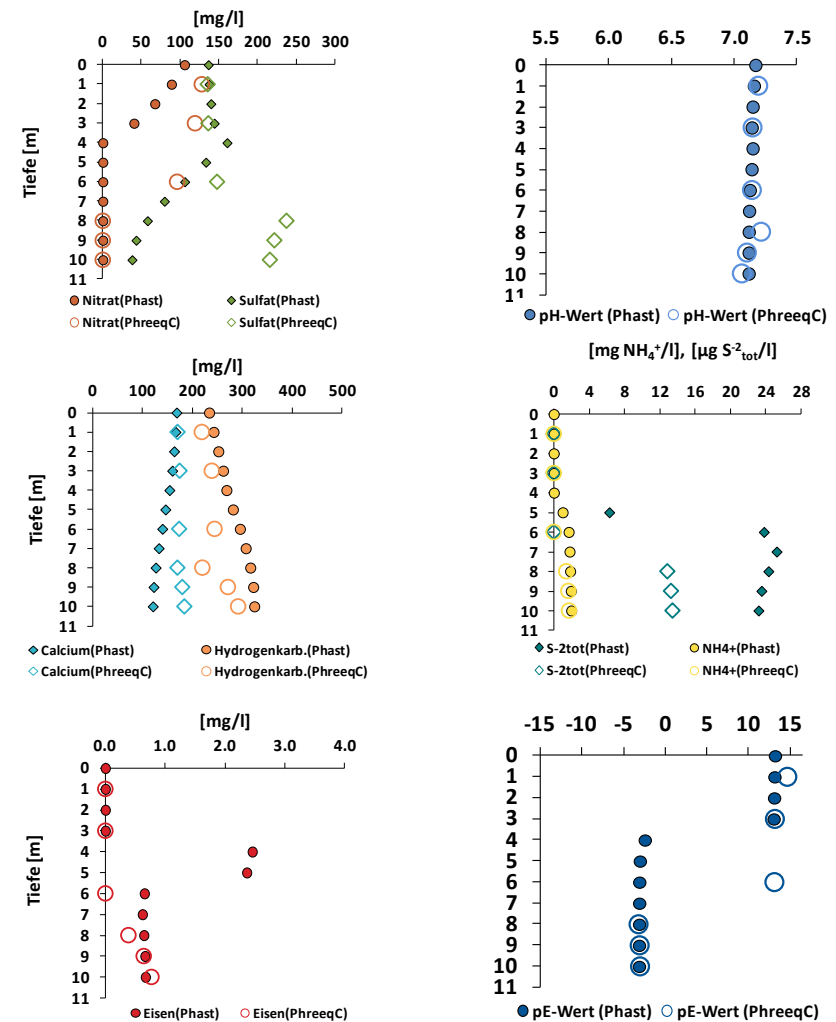


Abb. 10-65: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in der Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 1998

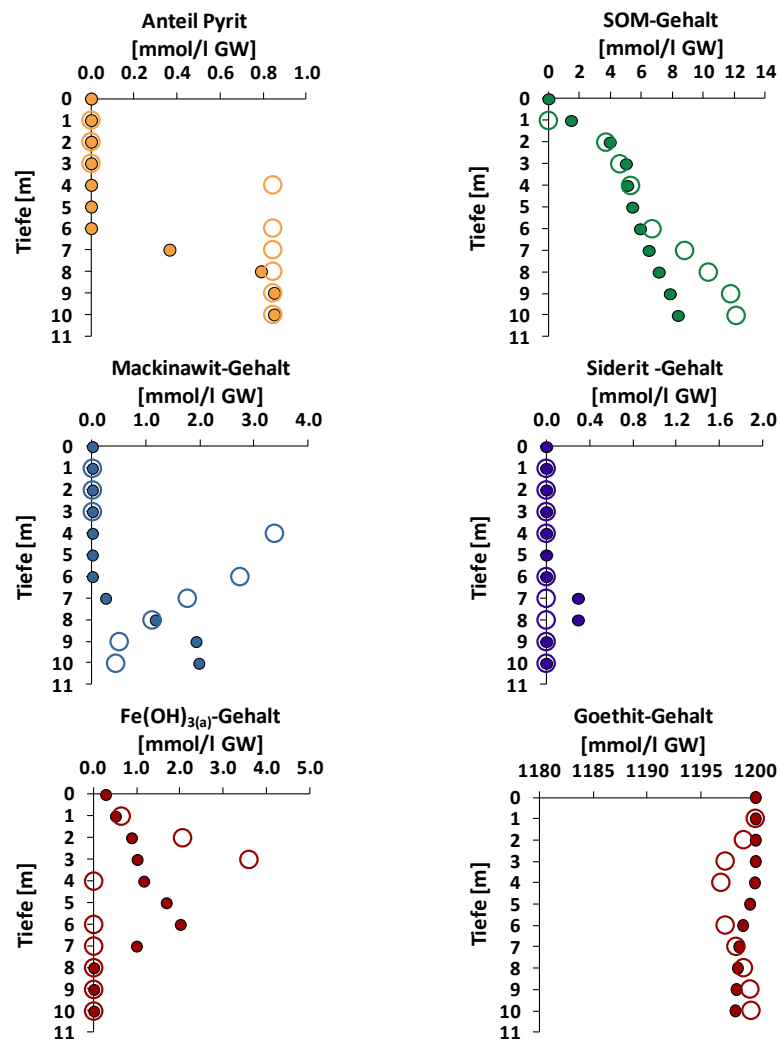


Abb. 10-66: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 1998

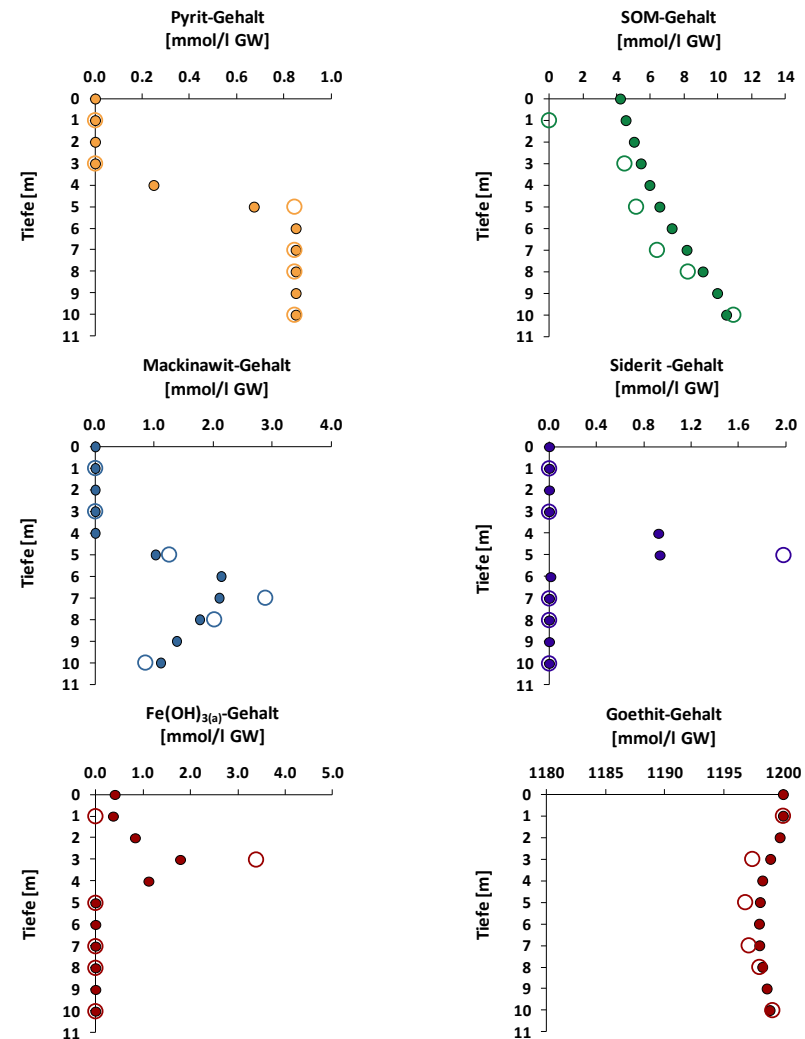


Abb. 10-67: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 1998

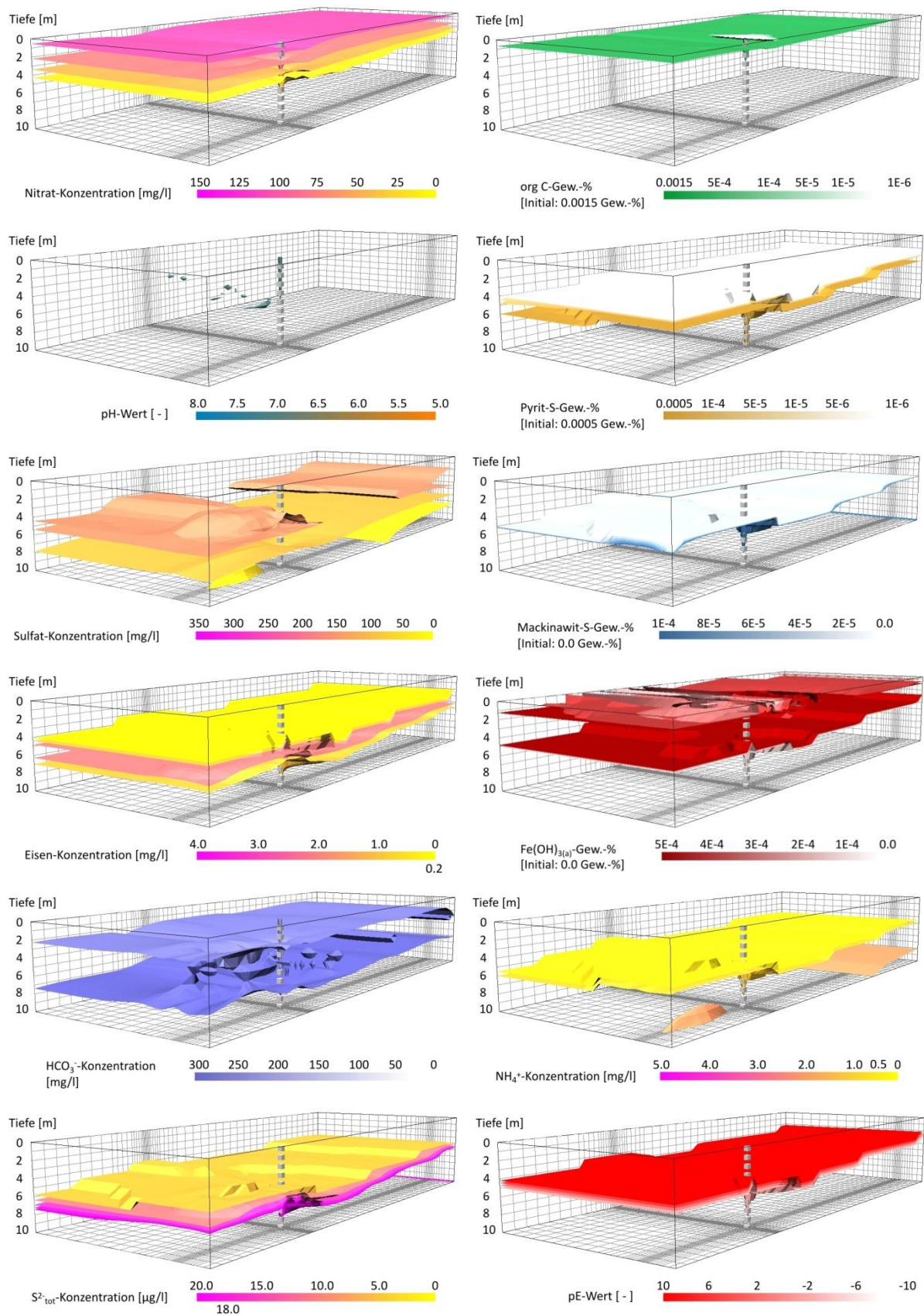


Abb. 10-68: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 1998 - Darstellung der Isoflächen

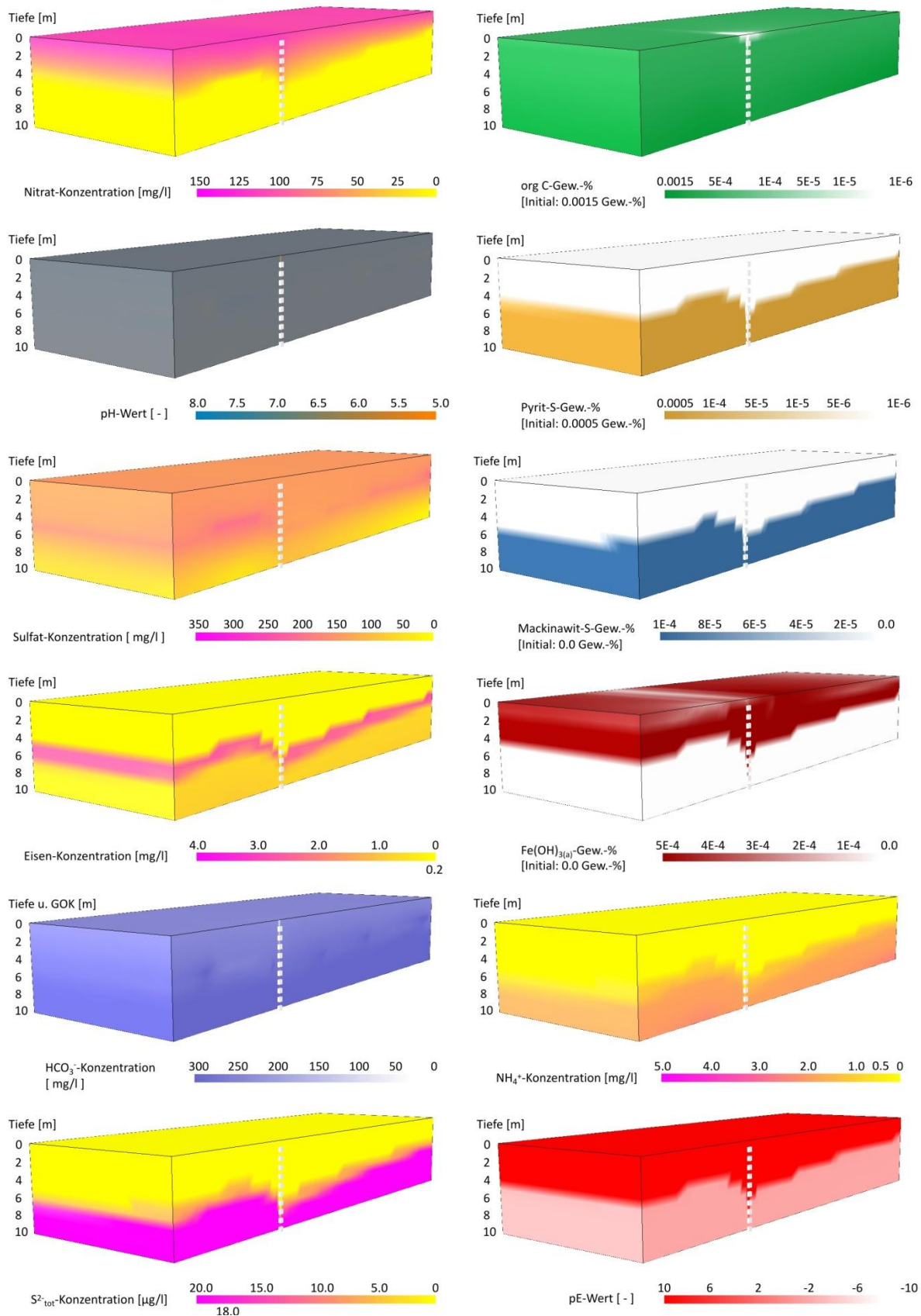


Abb. 10-69: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 1998 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung

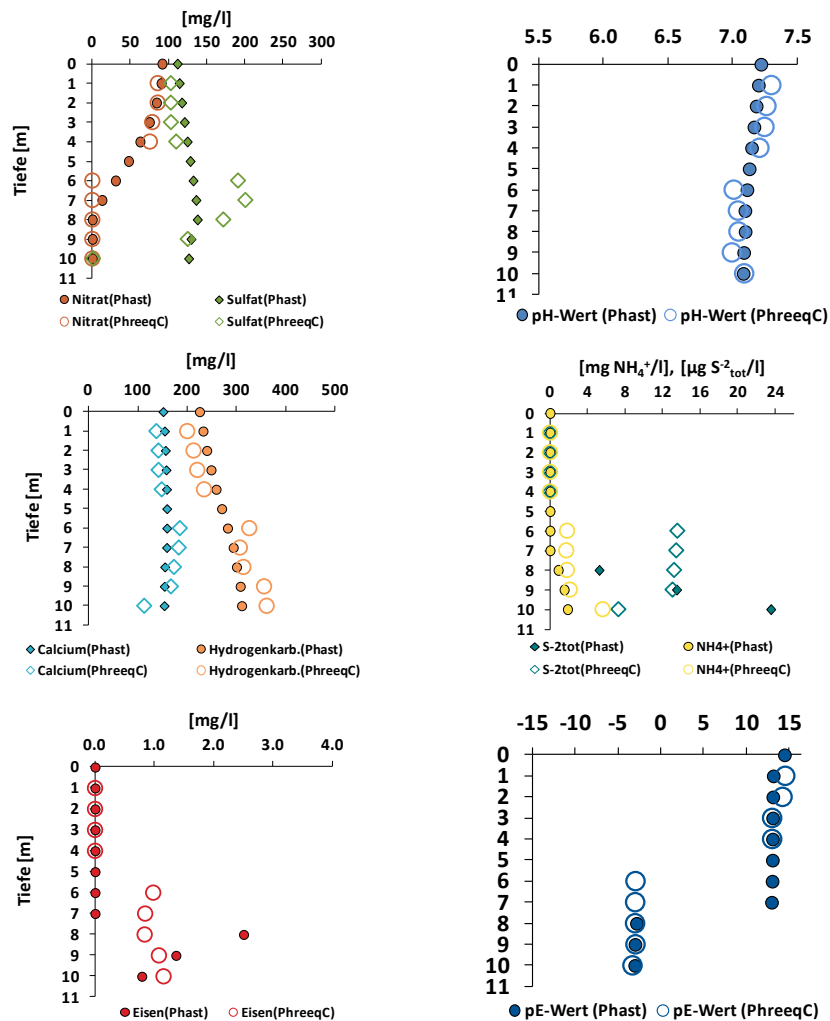


Abb. 10-70: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2018

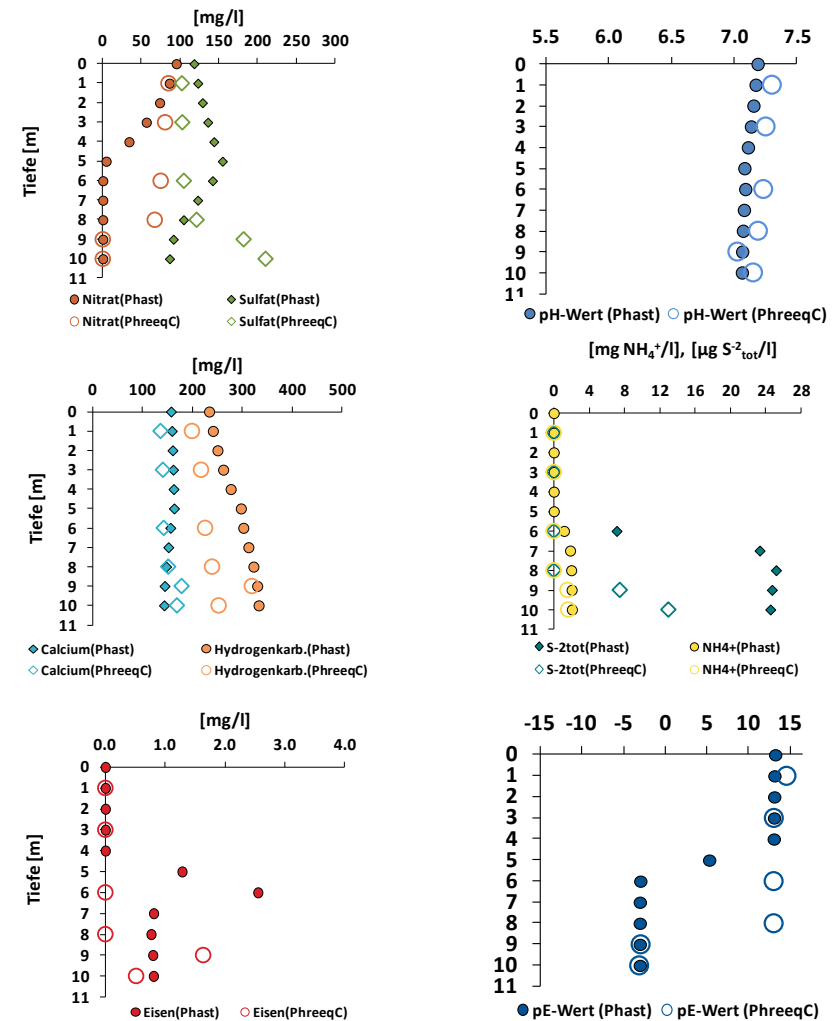


Abb. 10-71: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in der Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2018

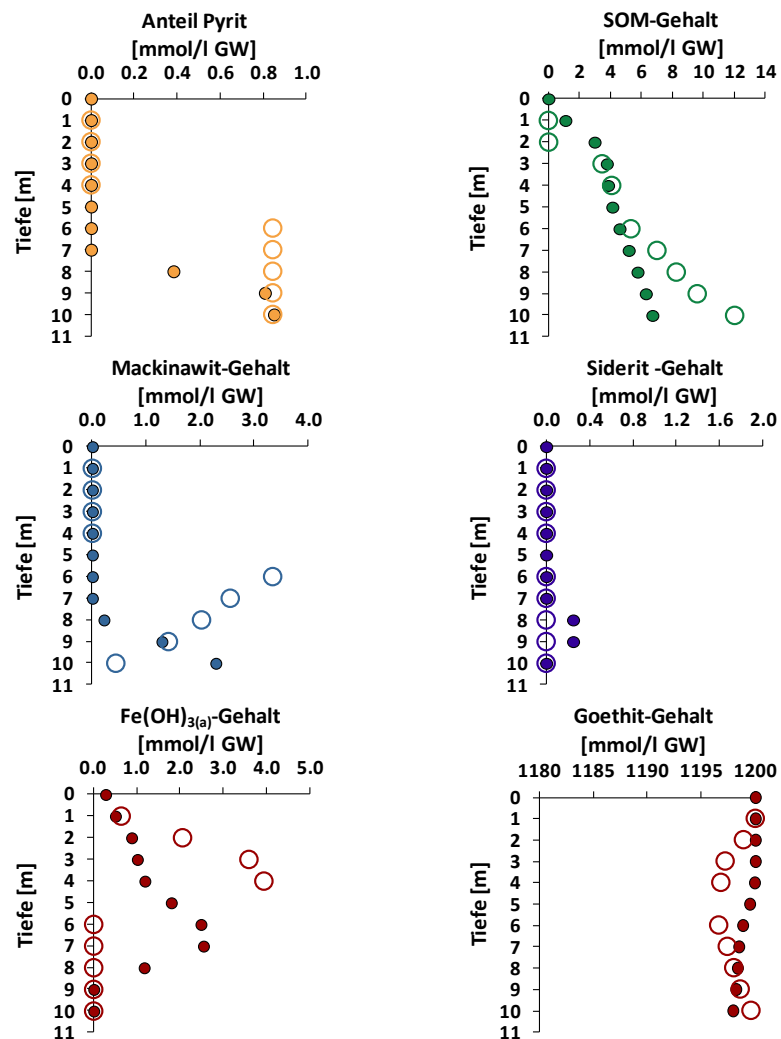


Abb. 10-72: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2018

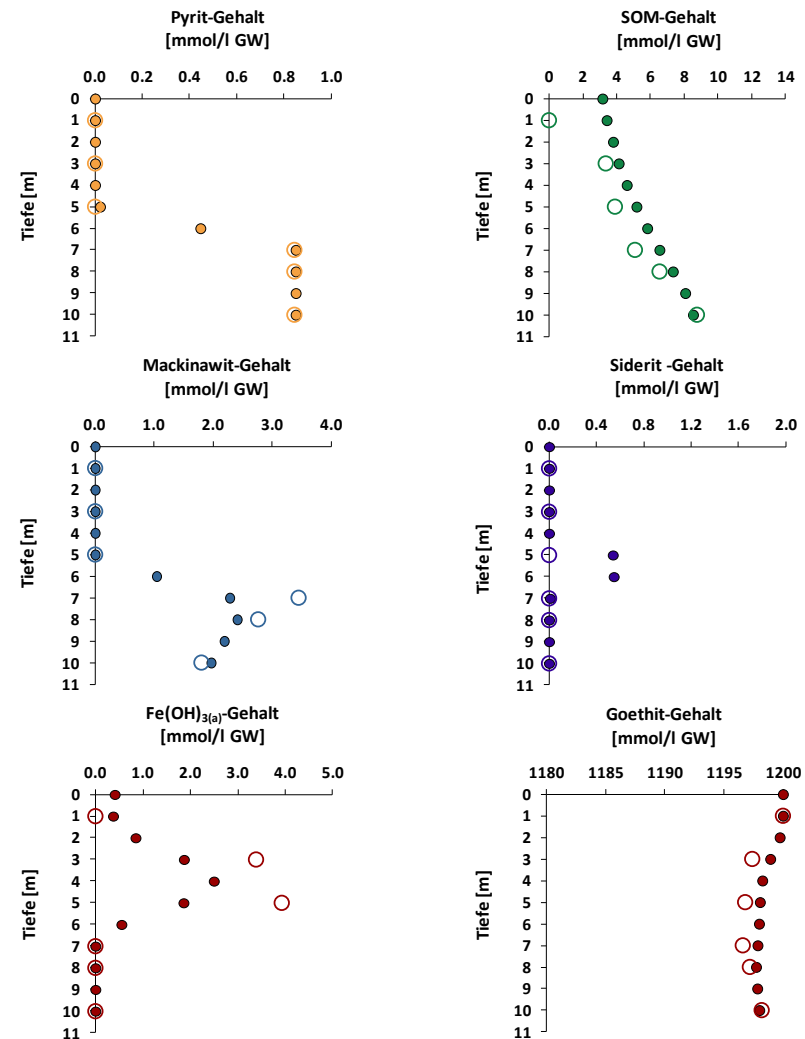


Abb. 10-73: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2018

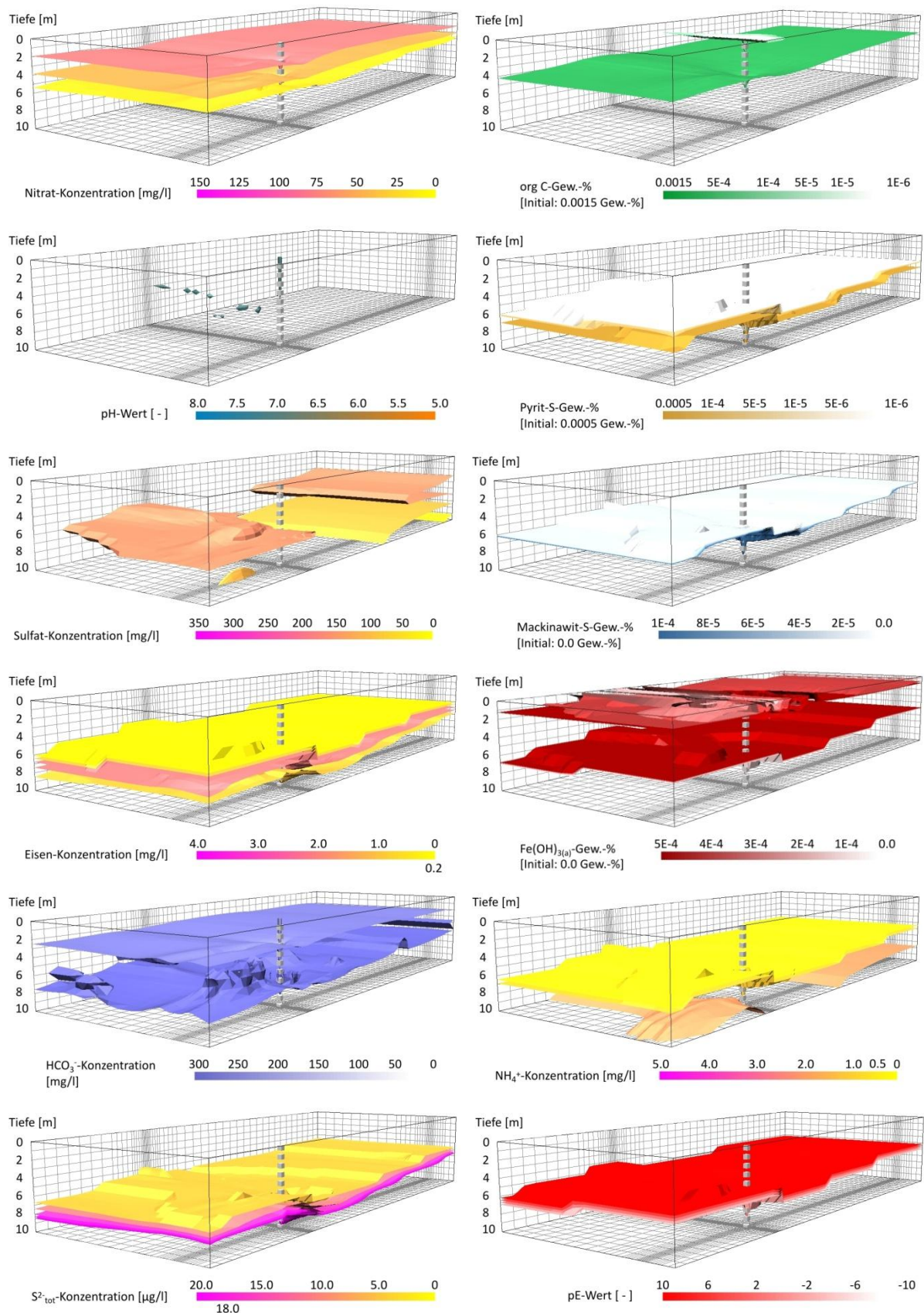


Abb. 10-74: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2018 - Darstellung der Isoflächen

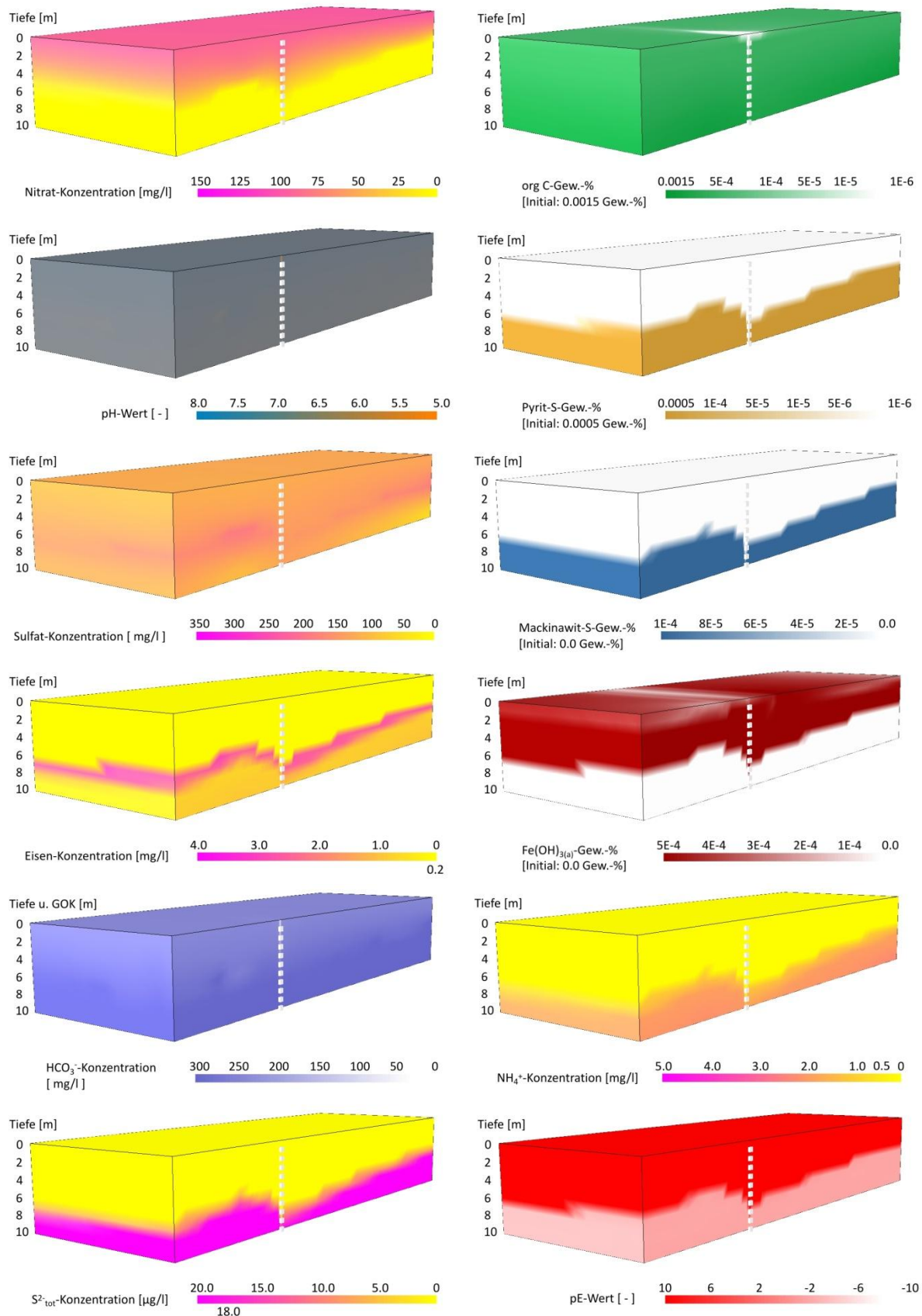


Abb. 10-75: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2018 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung

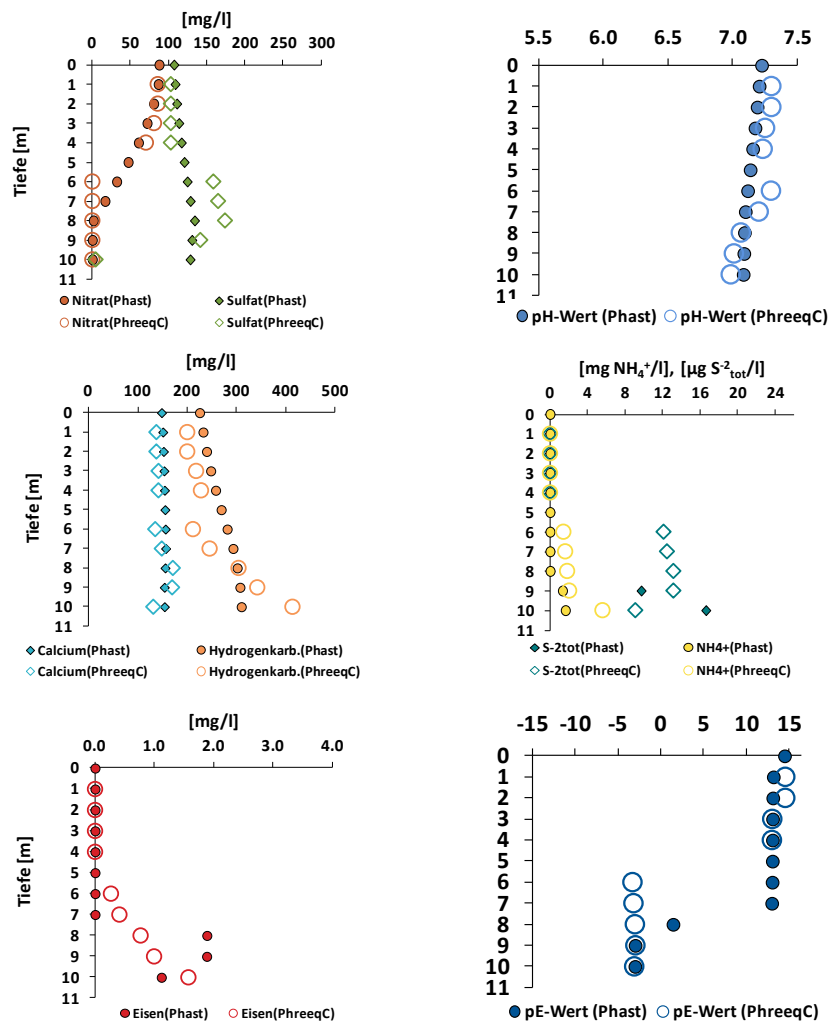


Abb. 10-76: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2028

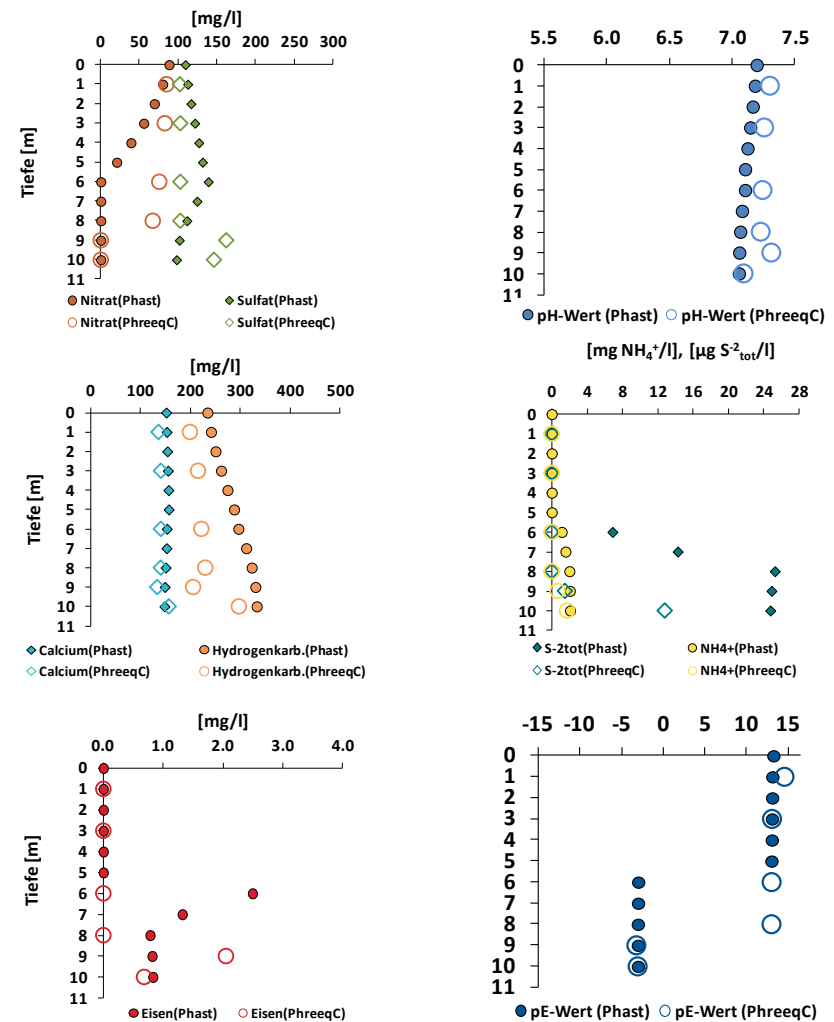


Abb. 10-77: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in der Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2028

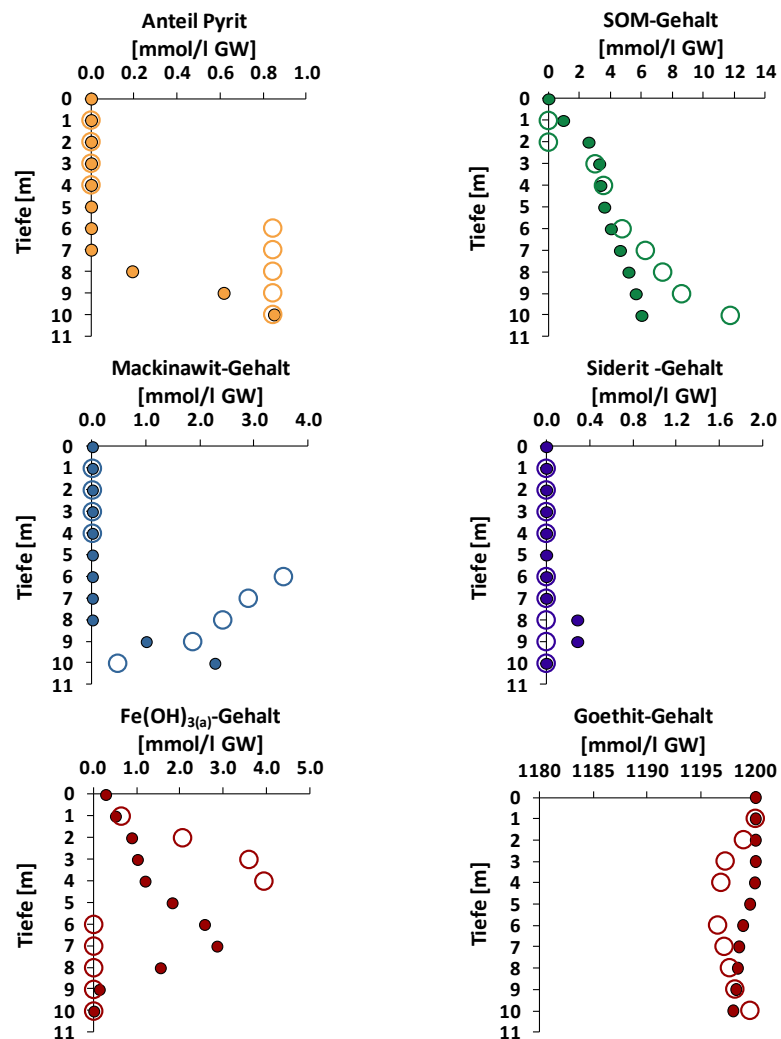


Abb. 10-78: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2028

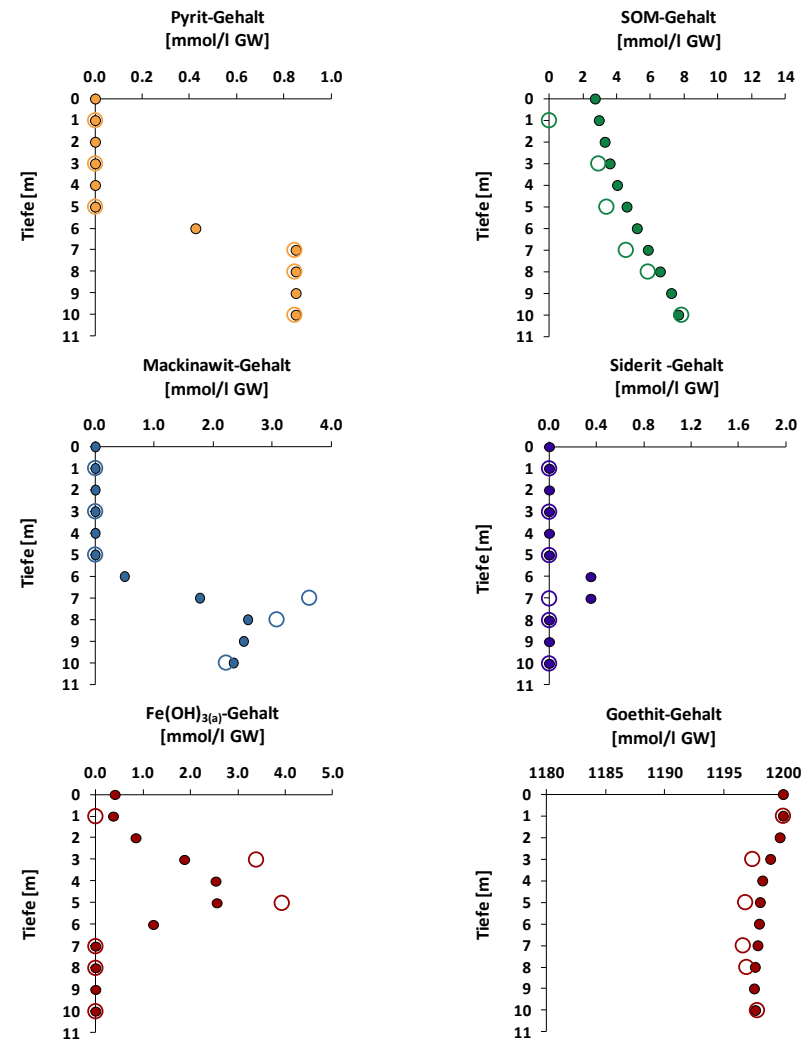


Abb. 10-79: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2028

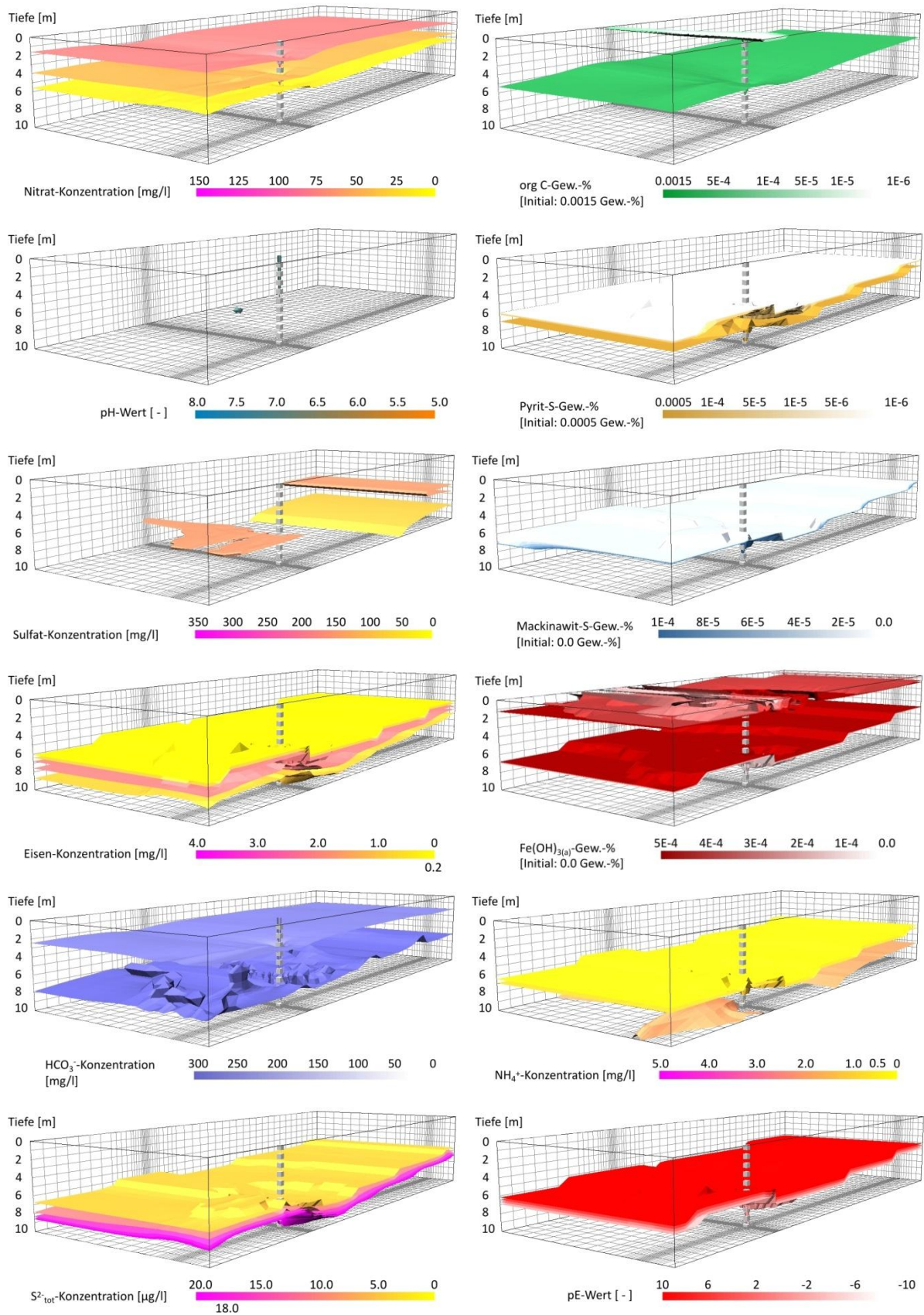


Abb. 10-80: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2028 - Darstellung der Isoflächen

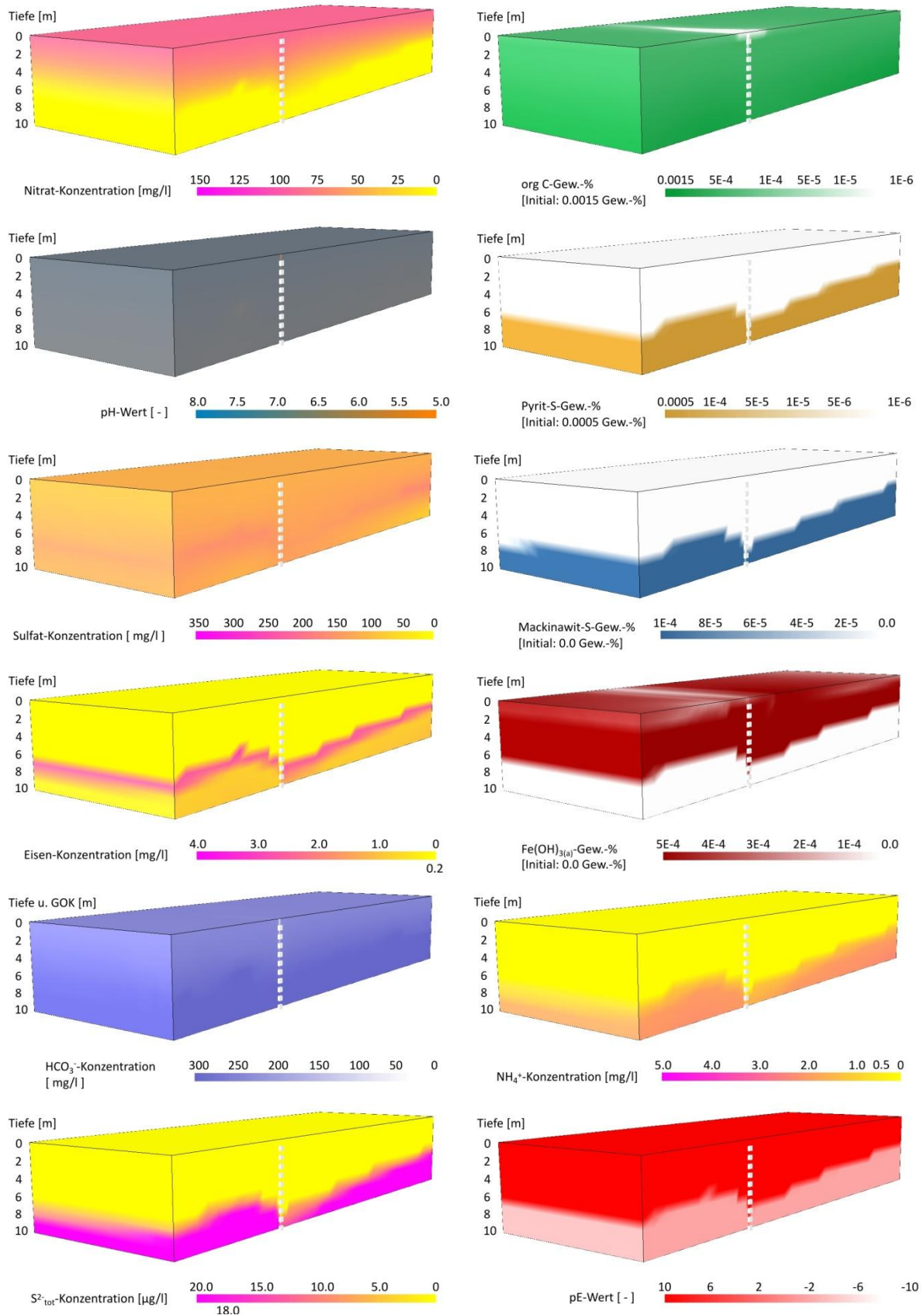


Abb. 10-81: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2028 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung

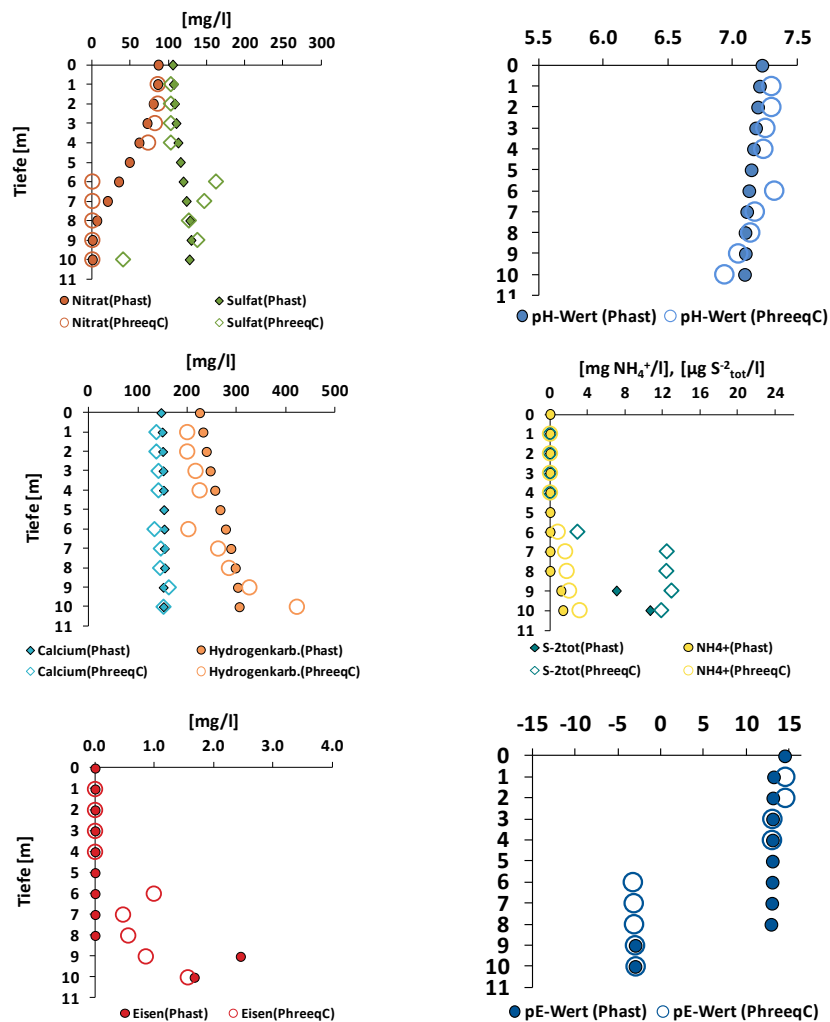


Abb. 10-82: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2038

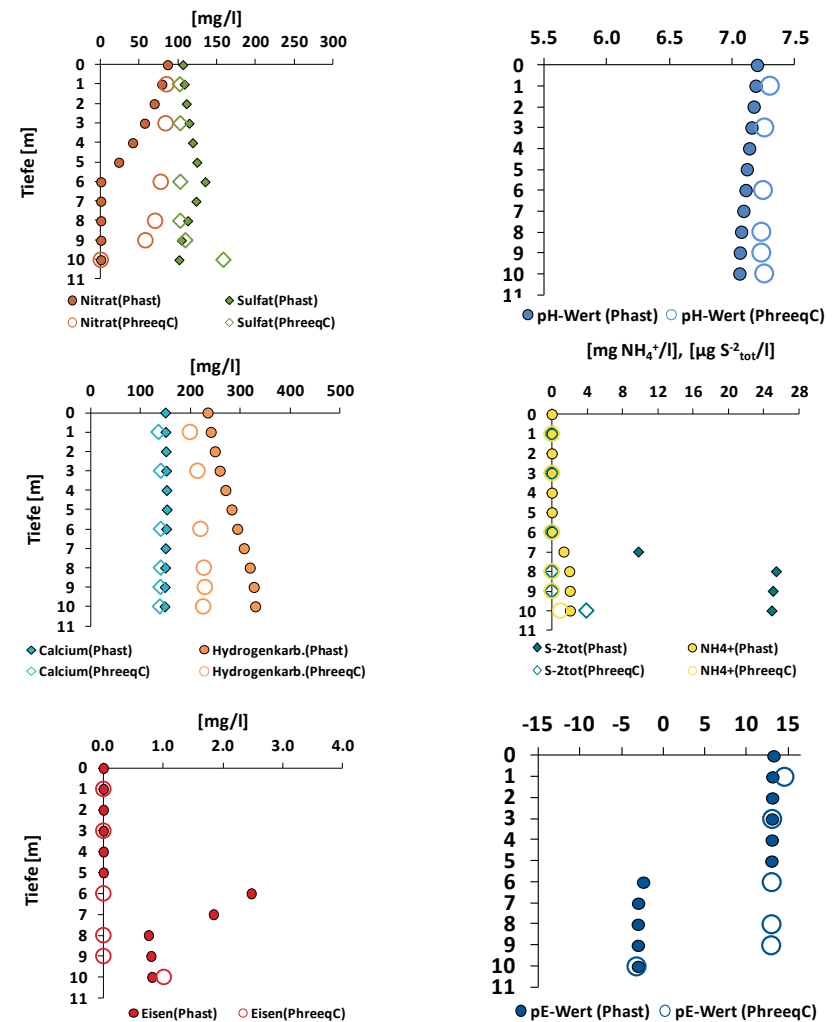


Abb. 10-83: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in der Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2038

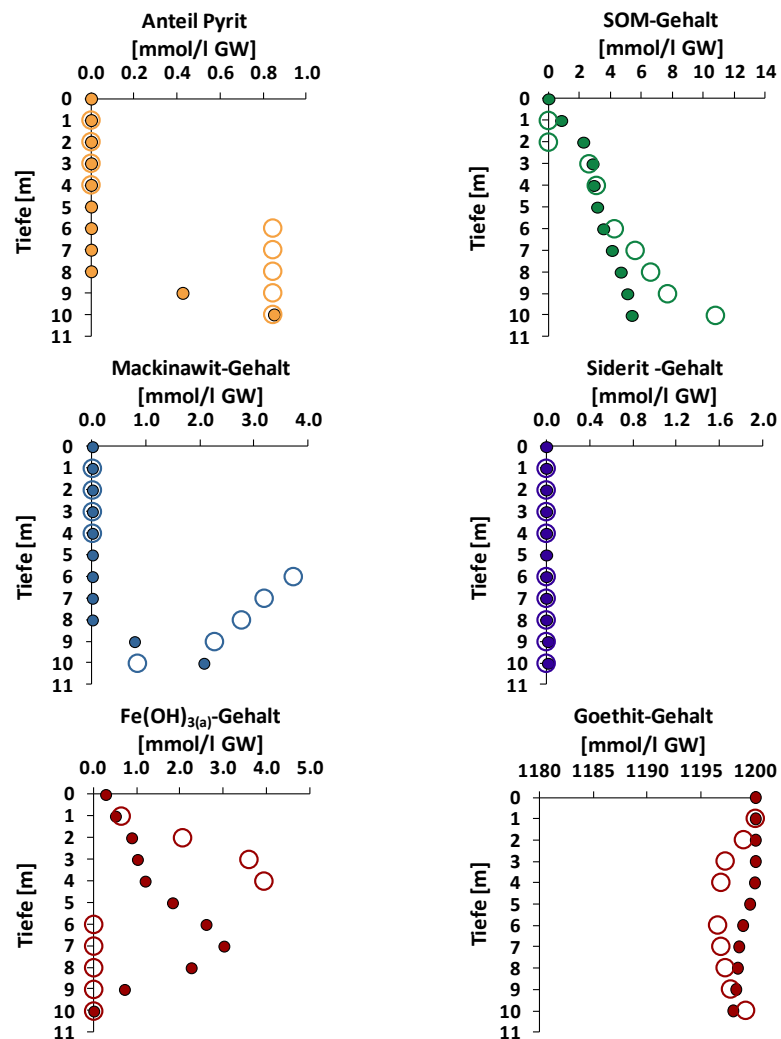


Abb. 10-84: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2038

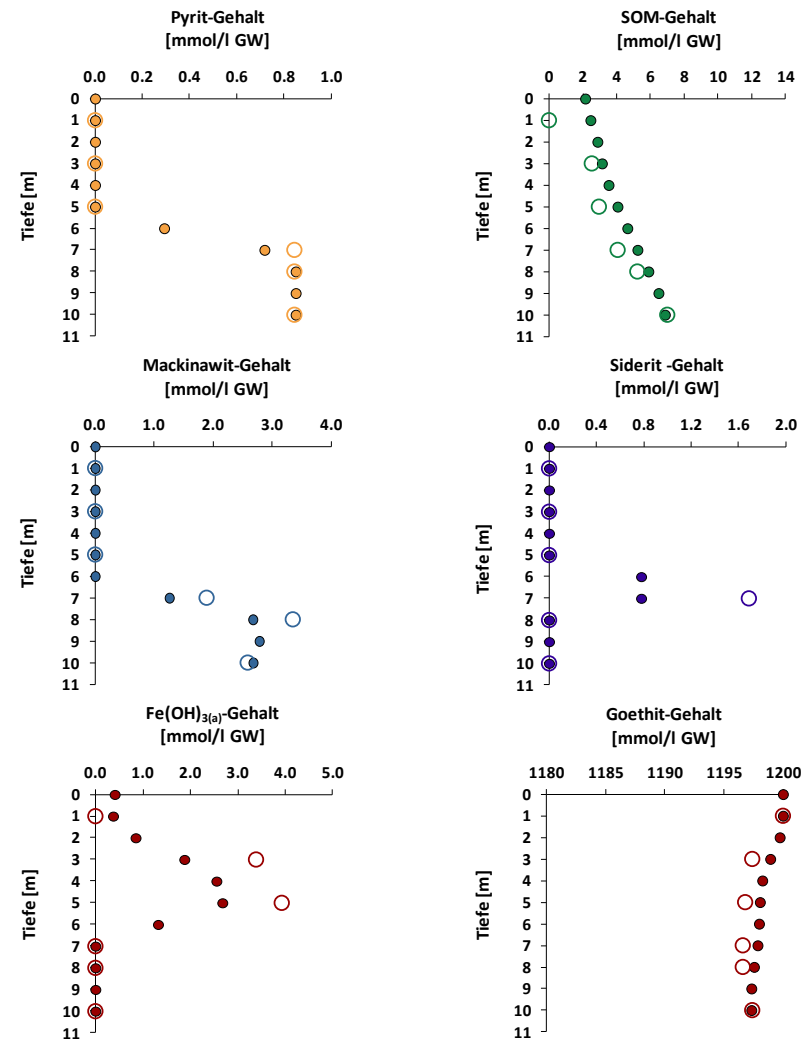


Abb. 10-85: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2038

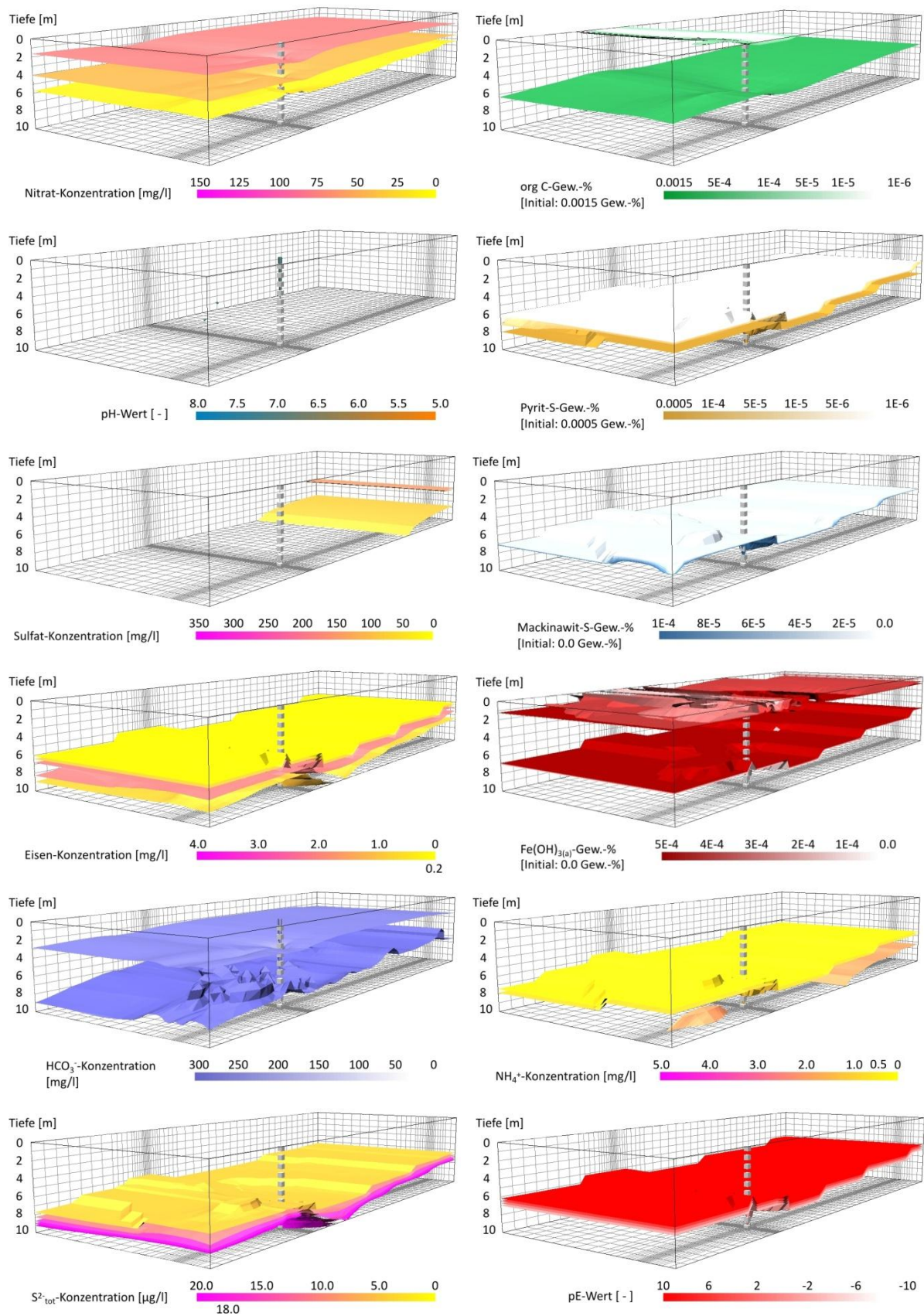


Abb. 10-86: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2038 - Darstellung der Isoflächen

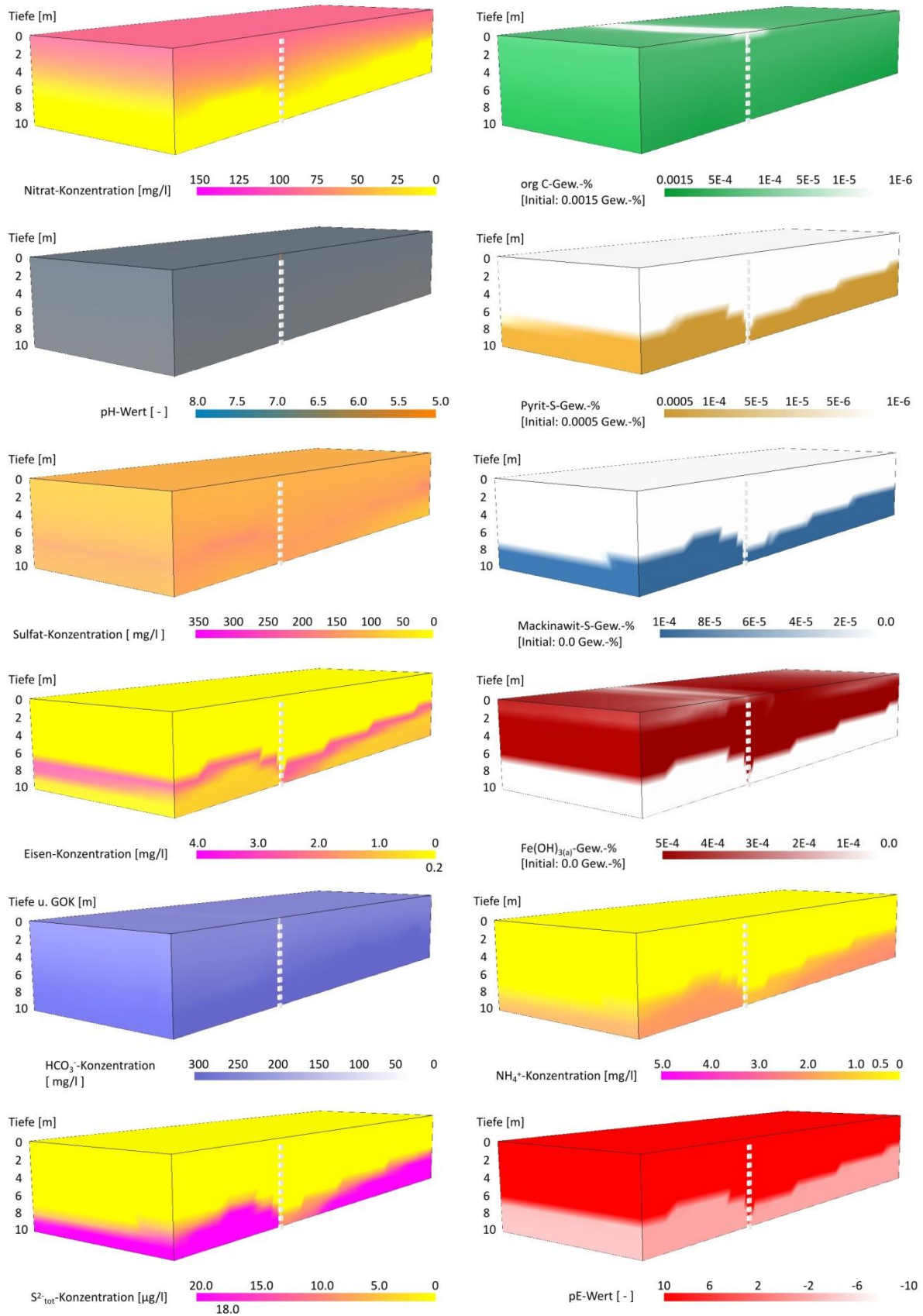


Abb. 10-87: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2038 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung

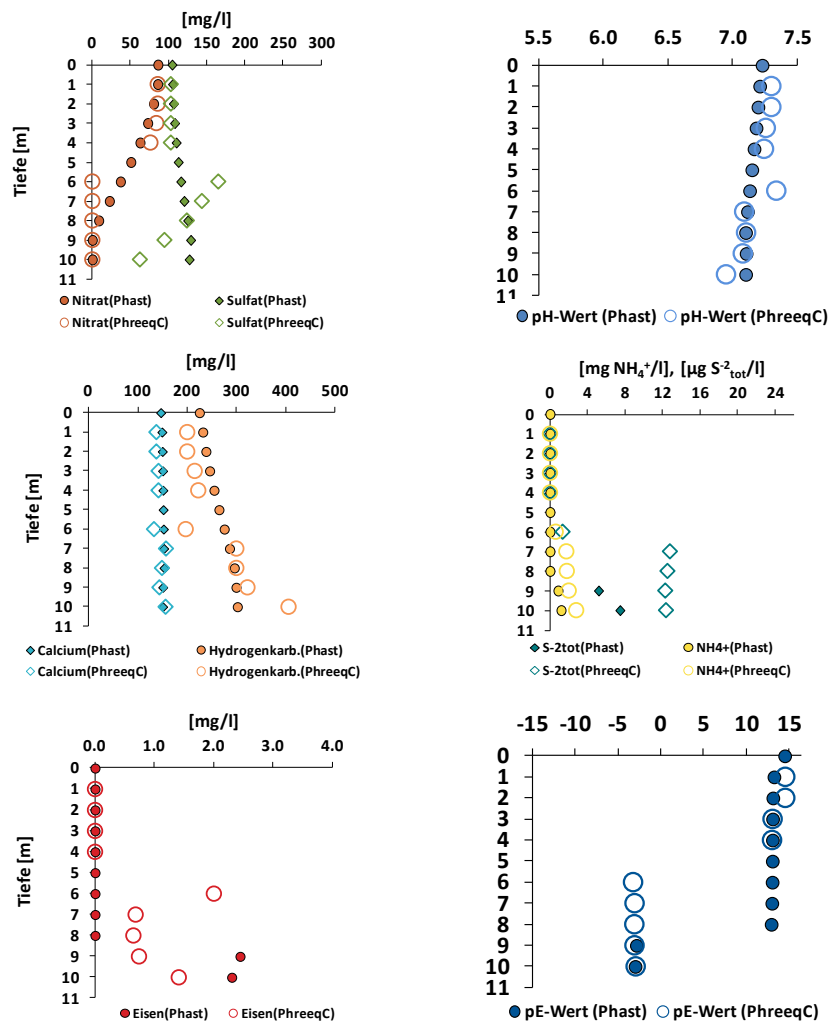


Abb. 10-88: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2048

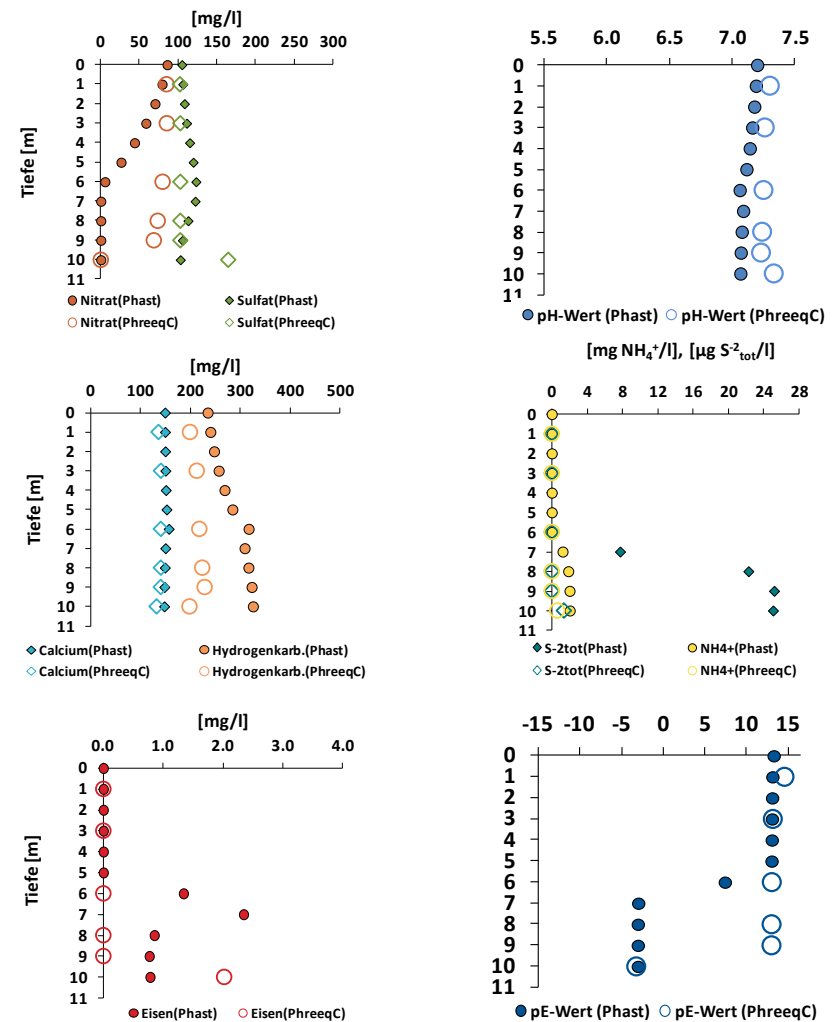


Abb. 10-89: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in der Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2048

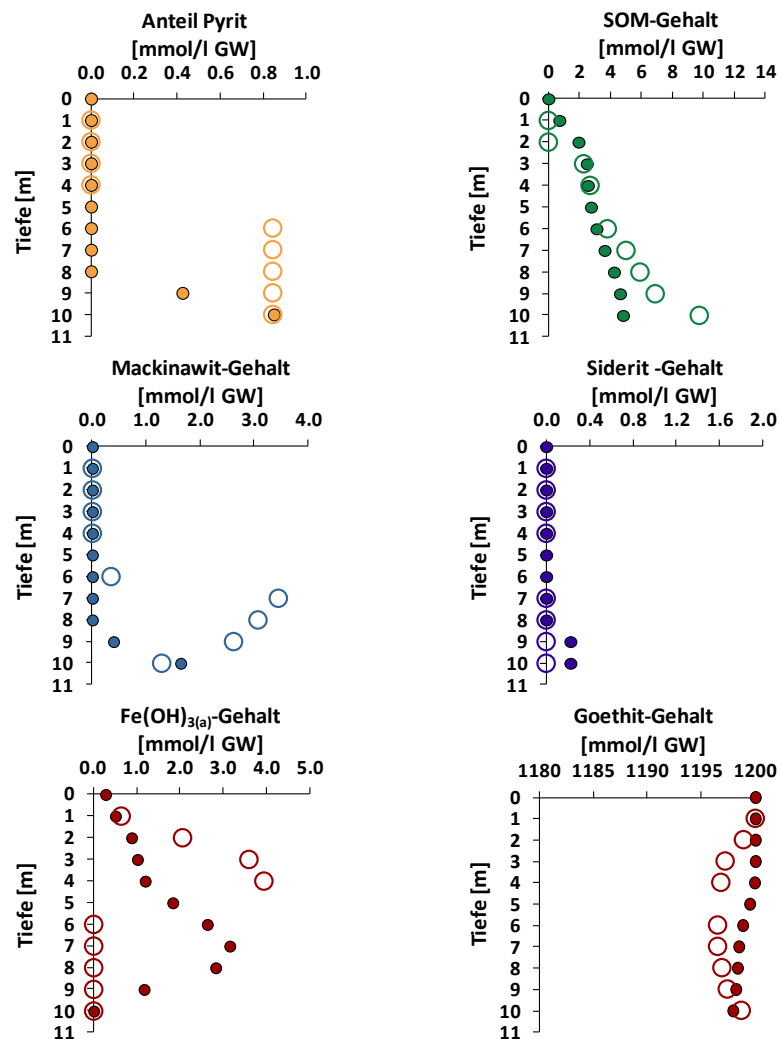


Abb. 10-90: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) vor dem Förderbrunnen im Modelljahr 2048

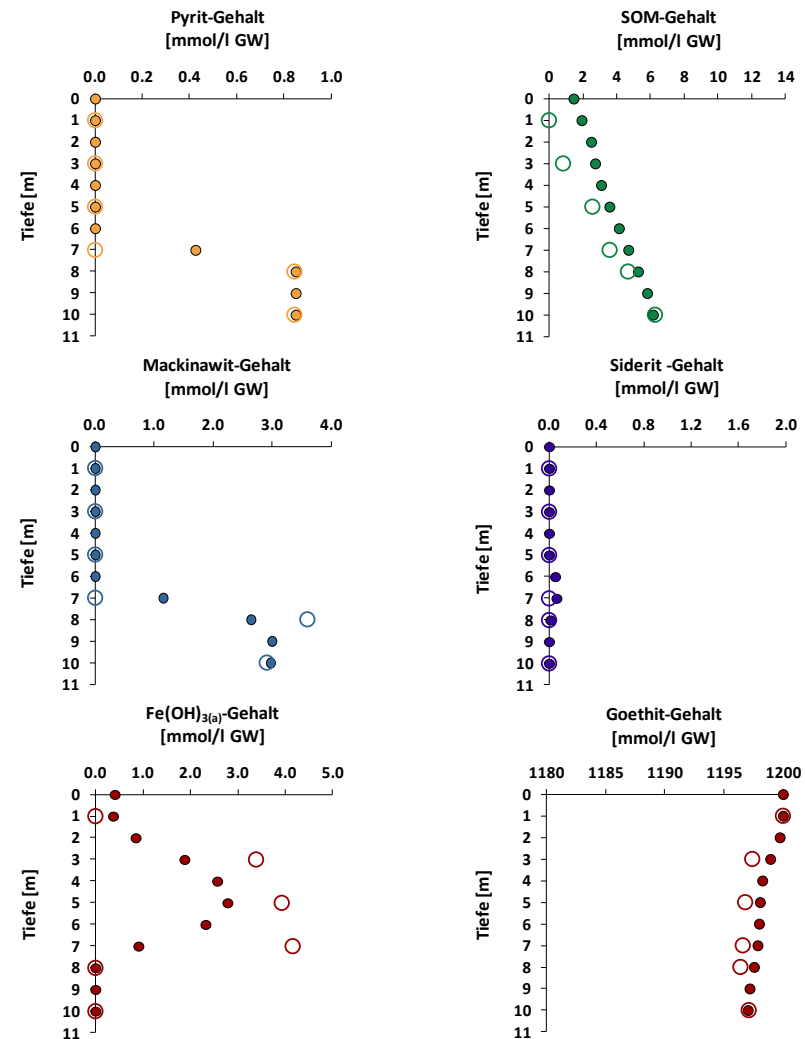


Abb. 10-91: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2048

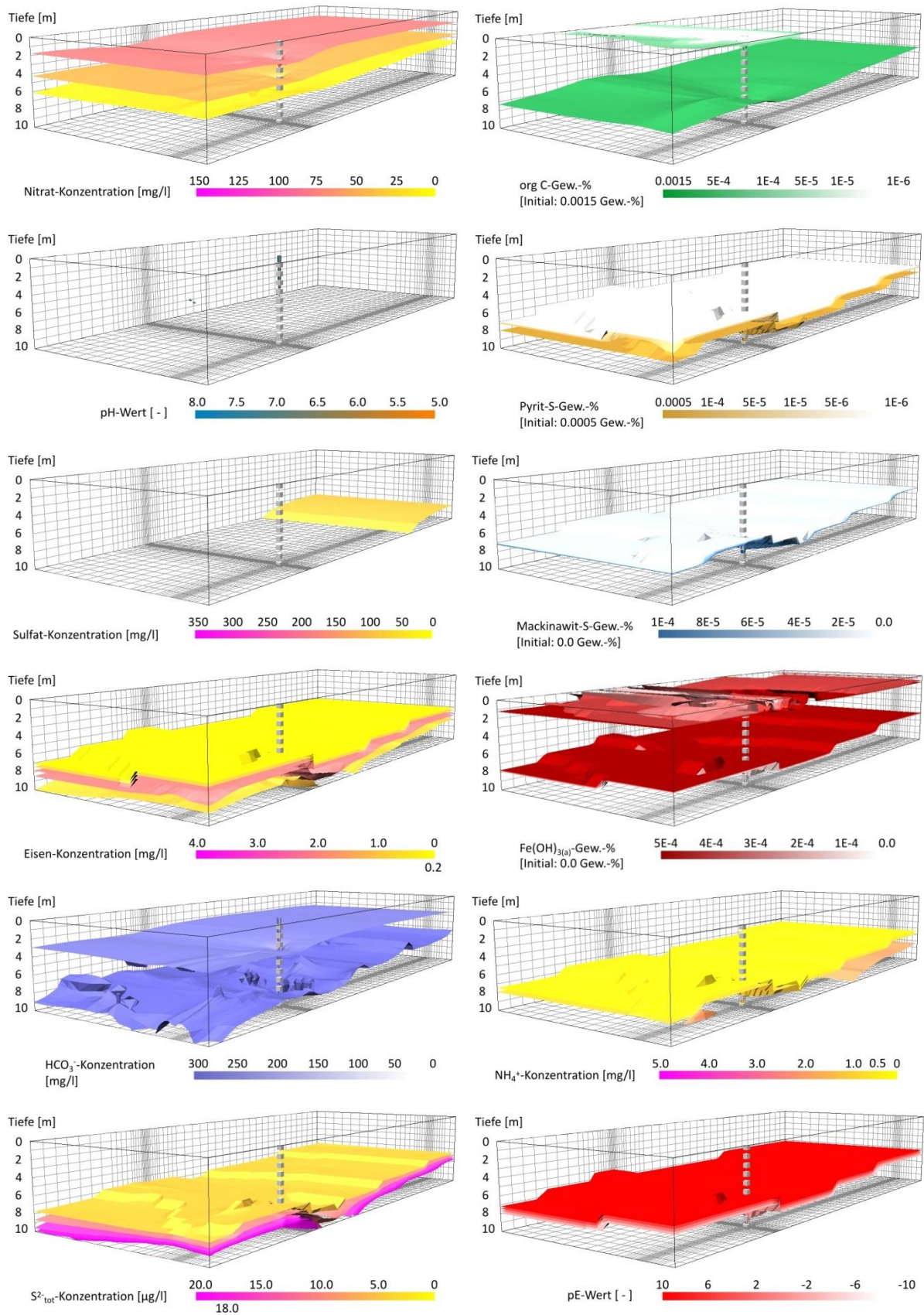


Abb. 10-92: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2048 - Darstellung der Isoflächen

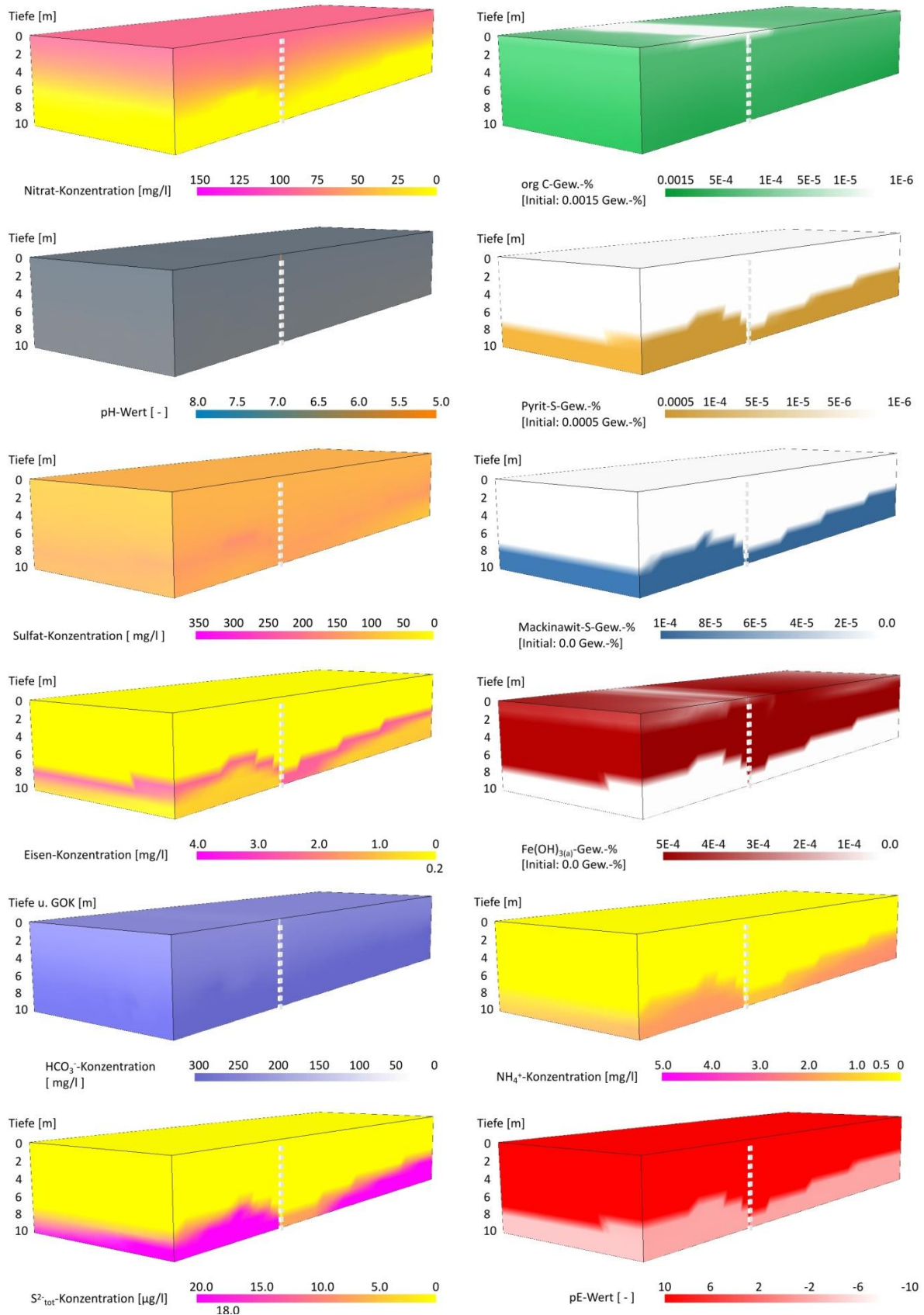


Abb. 10-93: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2048 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung

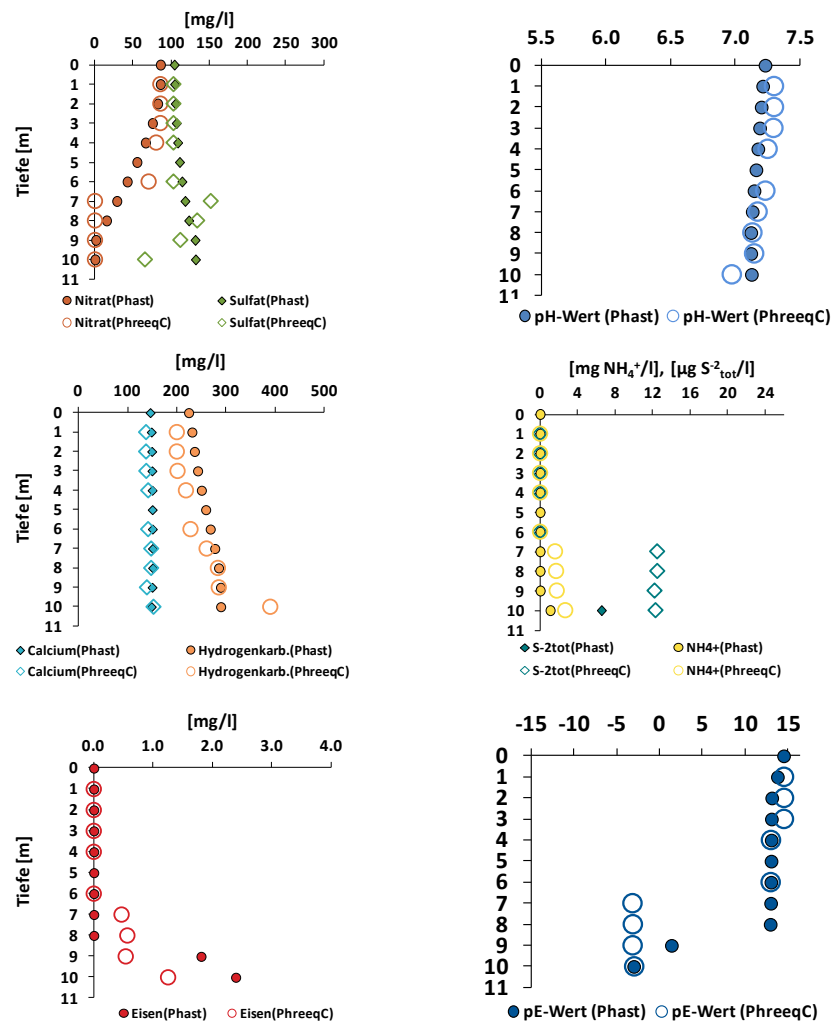


Abb. 10-94: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC im Anstrombereich des Förderbrunnens im Modelljahr 2068

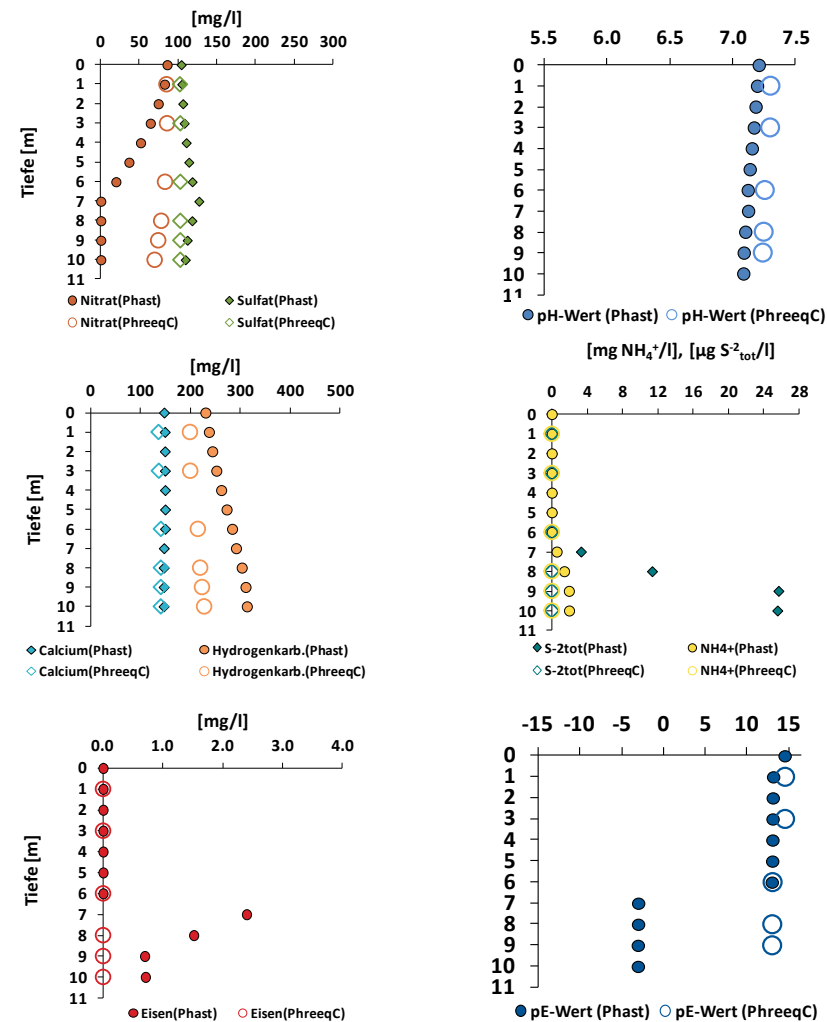


Abb. 10-95: Vergleich der Grundwasserbeschaffenheit zwischen PHAST und PHREEQC in der Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2068

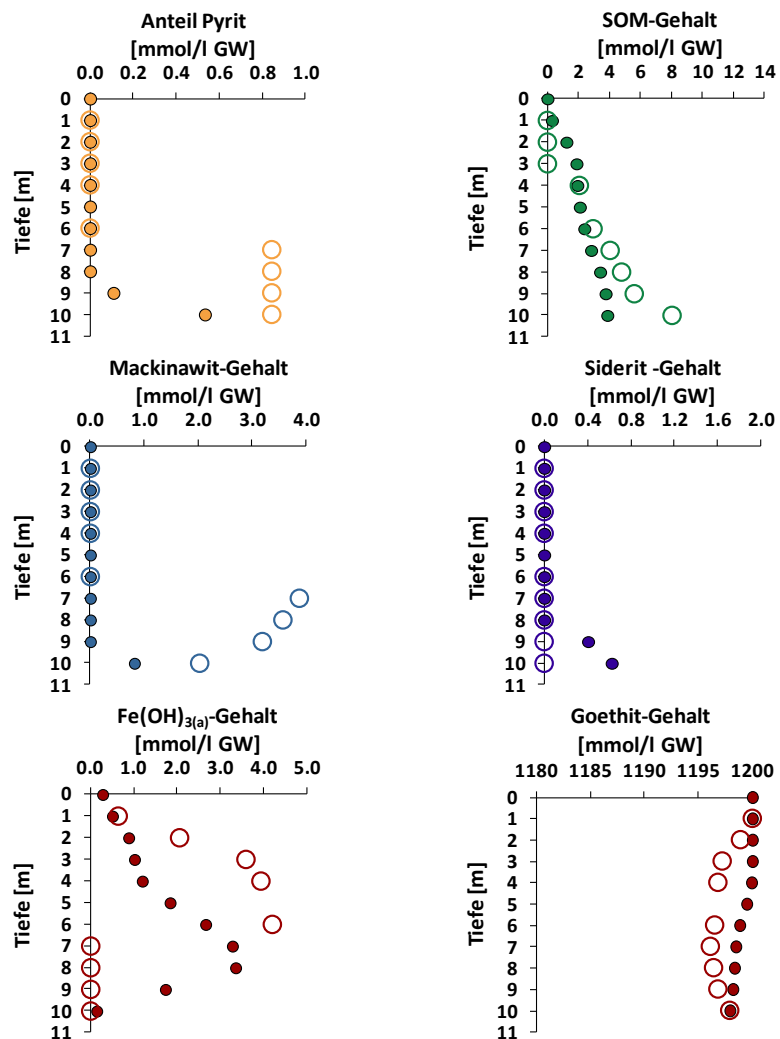


Abb. 10-96: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) vor dem Förderbrunnen im Modelljahr 2068

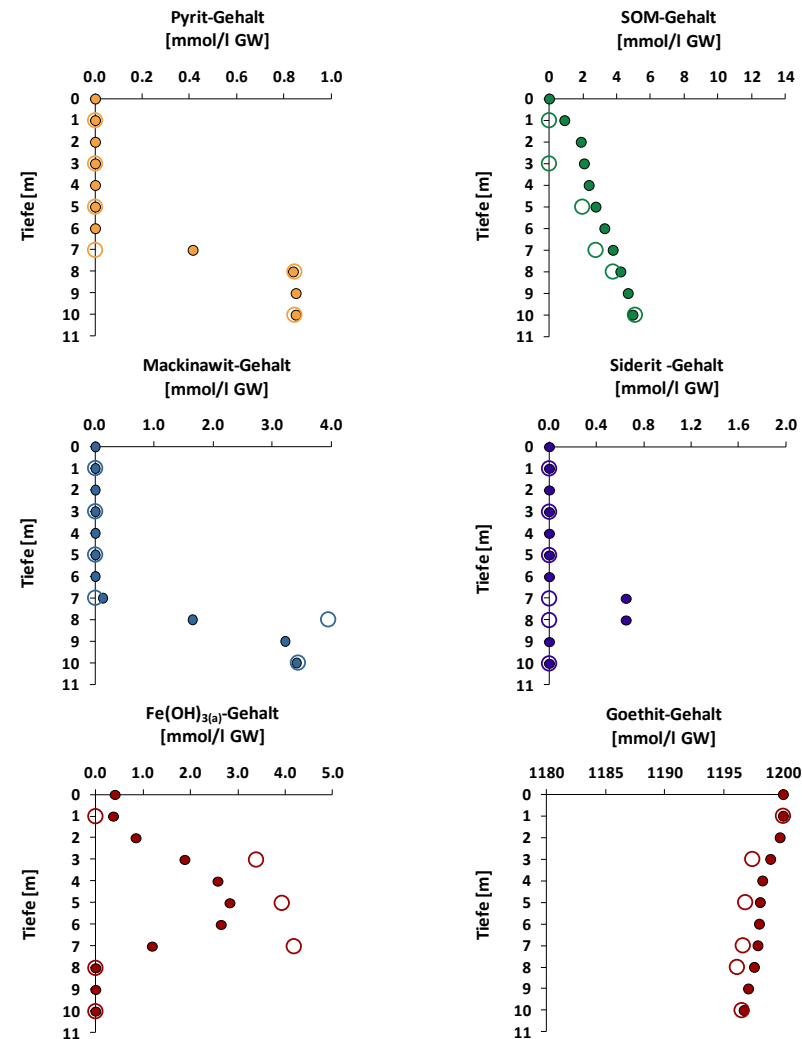


Abb. 10-97: Vergleich der Stoffgehalte des Feststoffgerüsts zwischen PHAST (gefülltes Sym. ●) und PHREEQC (leeres Sym. ○) in Mitte des Wassereinzugsgebiets im Modelljahr 2068

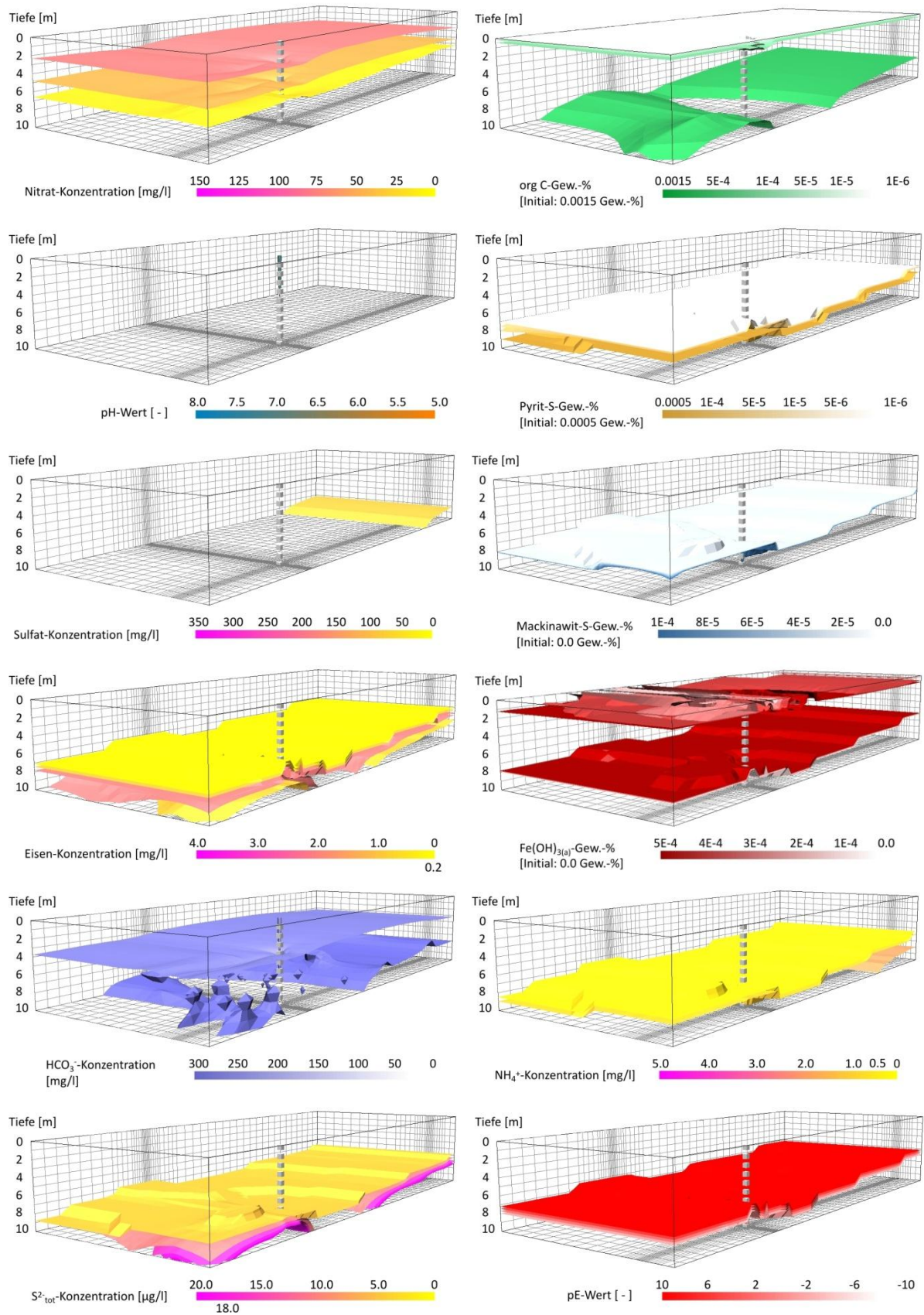


Abb. 10-98: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2068 - Darstellung der Isoflächen

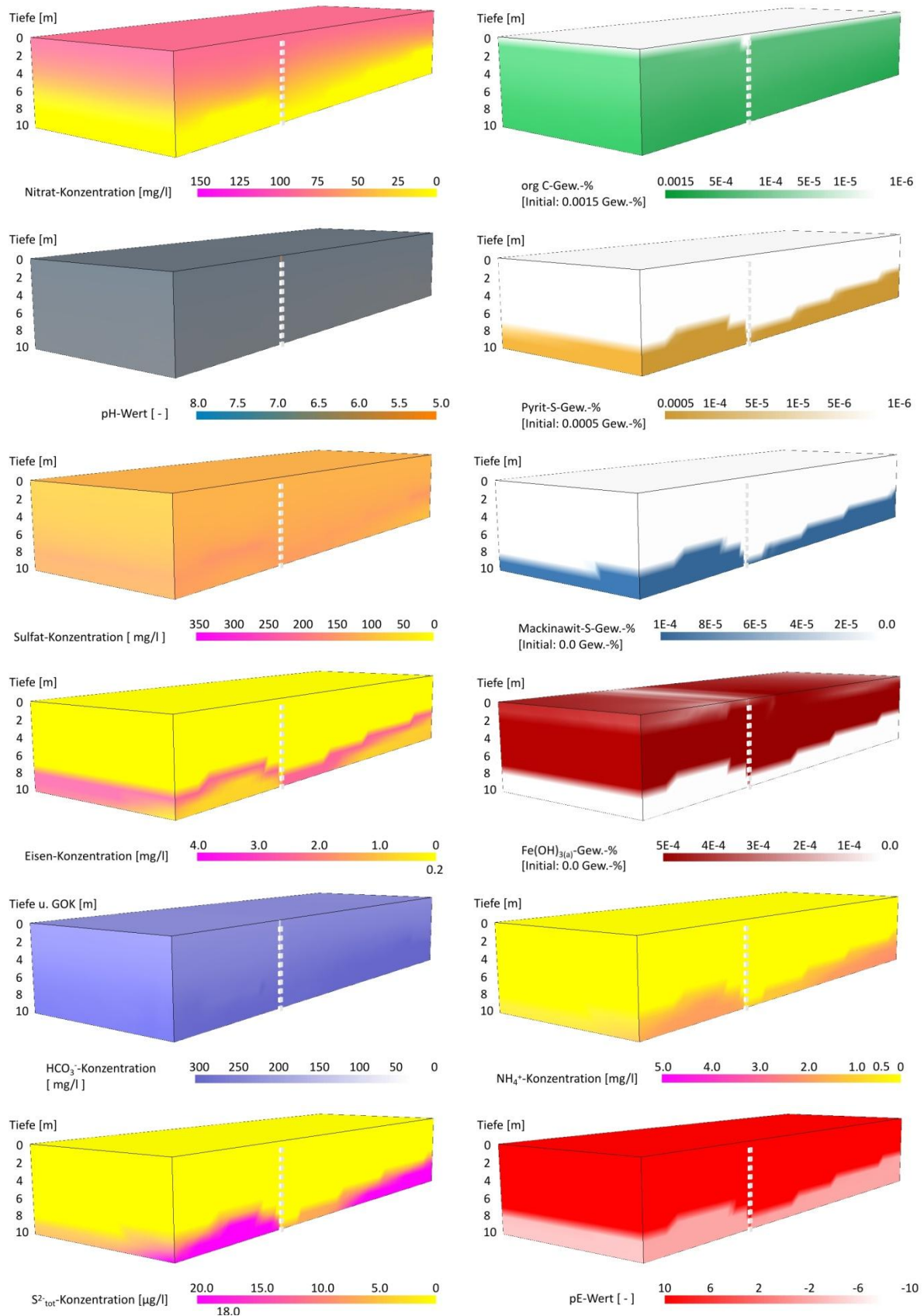


Abb. 10-99: Grundwasserbeschaffenheit und Stoffgehalte des Feststoffgerüsts des PHAST-Modells im Modelljahr 2068 - Darstellung des Verlaufs der Konzentrations- und Stoffgehaltsänderung